



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Fotofizyka i fotochemia kobalamin w świetle obliczeń metodą funkcjonałów gęstości

**Author:** Piotr Lodowski

**Citation style:** Lodowski Piotr. (2011). Fotofizyka i fotochemia kobalamin w świetle obliczeń metodą funkcjonałów gęstości. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH

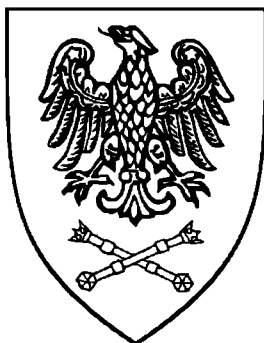


Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersytet Śląski  
Instytut Chemii



ROZPRAWA DOKTORSKA

# Fotofizyka i fotochemia kobalamin w świetle obliczeń metodą funkcjonałów gęstości

Piotr Lodowski

Promotor:  
dr hab. prof. UŚ Maria Jaworska

Katowice, 2011

# Spis treści

<b>1</b>	<b>Wstęp</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Cel pracy</b>	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>Metody obliczeniowe</b>	<b>10</b>
3.1	Energia korelacji	12
3.2	Metoda DFT	13
3.3	Asymptotyczne właściwości funkcjonałów . . . . .	20
3.4	Metoda TDDFT	20
3.5	Wyznaczanie pochodnych energii	25
3.6	Gradienty energii stanu wzbudzonego . . . . .	26
3.7	Model rozpuszczalnikowy COSMO	29
3.8	Metodyka obliczeń . . . . .	31
<b>4</b>	<b>Własności fotochemiczne cząsteczek</b>	<b>34</b>
<b>5</b>	<b>Geometria wiązań aksjalnych w kobalaminach</b>	<b>37</b>
<b>6</b>	<b>Widmo elektronowe kobalamin</b>	<b>45</b>
<b>7</b>	<b>Struktura geometryczna i elektronowa stanu wzbudzonego <math>S_1</math> CNCbl, MeCbl i AdoCbl</b>	<b>55</b>
7.1	Struktura elektronowa stanu $S_1$ CNCbl . . . . .	55
7.2	Struktura elektronowa stanu $S_1$ MeCbl i AdoCbl	62
<b>8</b>	<b>Fotofizyka i fotochemia CNCbl, MeCbl i AdoCbl</b>	<b>65</b>
8.1	Krzywe energii potencjalnej stanów wzbudzonych MeCbl, AdoCbl i CNCbl	66
8.2	Fotolityczna dysocjacja liganda metylowego i adenozyłowego w MeCbl i AdoCbl . . . . .	72
8.2.1	Mechanizm fotolizy grupy metylowej w metylokobalaminie . . . . .	72
8.2.2	Mechanizm fotolizy grupy adenozyłowej w adenozylokobalaminie . . . . .	84

8.3	Mechanizm fotolizy grupy metylowej i dezaktywacja stanu $S_1$ formy <i>base off</i> MeCbl . . . . .	91
8.4	Bezpromienista dezaktywacja stanu $S_1$ CNCbl . . . . .	105
8.5	Porównanie reaktywności fotochemicznej MeCbl i AdoCbl . . . . .	109
<b>9</b>	<b>Wnioski</b>	<b>118</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>122</b>
	<b>Spis tablic</b>	<b>133</b>
	<b>Spis rysunków</b>	<b>134</b>
	<b>Spis skrótów</b>	<b>138</b>

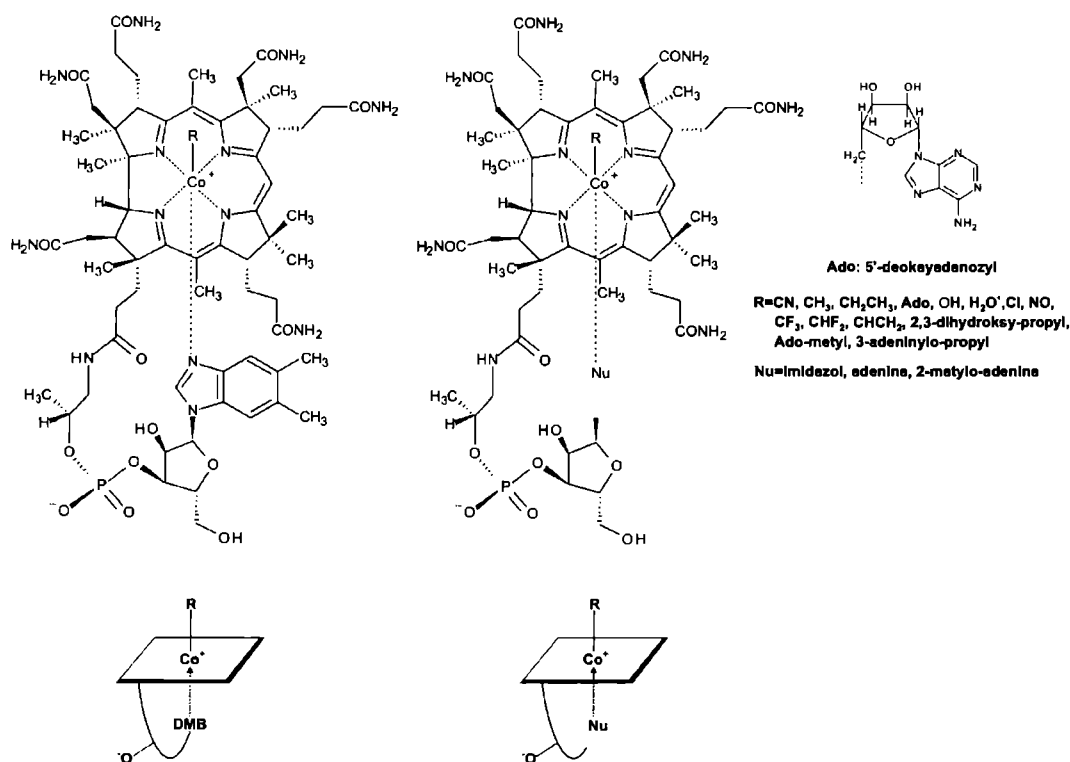
# Rozdział 1

## Wstęp

Związki organometaliczne to połączenia metali z cząsteczkami organicznymi. Związki metali przejściowych odgrywają kluczową rolę w procesach katalizy oraz przemianach biochemicznych  $B_{12}$ .

Znaczenie wiązania metal - węgiel w procesach enzymatycznych, docenione zostało po raz pierwszy w roku 1960, kiedy koenzym  $B_{12}$  zidentyfikowano jako organometaliczną pochodną witaminy  $B_{12}$ . Organometaliczne formy  $B_{12}$  są koenzymami w różnych, ważnych z punktu widzenia metabolizmu enzymach. Jeden z nich, syntaza metioninowa katalizuje przeniesienie grupy metylowej, a jej kofaktorem jest metylokobalamina. Inny, mutaza metylomalonylo-CoA używa odwracalnego procesu rodnikowego, gdzie adenozylokobalamina jest kofaktorem do przekształcenia metylomalonylo-CoA w sukcyntylo-CoA. Kobalaminy i inne kobalto-korynoidy są obiektem wielu badań, skoncentrowanych głównie na właściwościach aksjalnego wiązania  $\sigma$  Co-C, szczególnie w kontekście biologicznie ważnych enzymów, w których kofaktory  $B_{12}$  katalizują różnorodne reakcje chemiczne [1]. W takich reakcjach własności wiązania organometalicznego wpływają istotnie na reaktywność  $B_{12}$ .

Kofaktory należące do grupy kobalamin stanowią klasę oktaedrycznych kompleksów Co(III), w których podstawową jednostką strukturalną jest atom kobaltu, skoordynowany ekwatorialnie przez cztery atomy azotu pierścienia korynowego (Rysunek 1.1). W pozycjach aksjalnych, atom kobaltu jest skoordynowany przez dwa ligandy, z których jednym jest dimetylobenzoimidazol (DMB). Drugi ligand aksjalny w pozycji *trans* do dimetylobenzoimidazolu może być bardziej zróżnicowany, co powoduje występowanie znacznej liczby różnorodnych pochodnych kobalaminy. Do najważniejszych z nich należy zaliczyć: witaminę  $B_{12}$  (cyjanokobalamina, CNCbl), w której ligandem aksjalnym jest grupa cyjankowa (CN), koenzym  $B_{12}$  zwany również adenozylokobalamina (AdoCbl), w którym ligandem aksjalnym jest 5'-deoksyadenozyl (Ado) oraz metylokobalamina (MeCbl), w której ligandem aksjalnym jest grupa metylowa (Me). Wiązanie z dimetylobenzoimidazolem jest słabe i na przykład w mutazie metylomalonylo-CoA [2] oraz syntazie metioninowej [3]



Rysunek 1.1: Struktura kobalamin, R=CN - cyjanokobalamina (CNCbl, witamina B<sub>12</sub>), R=CH<sub>3</sub> - metylokobalamina (MeCbl), R=Ado - adenozylokobalamina (AdoCbl, koenzym B<sub>12</sub>)

ligand DMB jest odłączany i zastępowany przez histydynę z łańcucha białkowego.

W przypadku większości kobalamin obserwuje się ich występowanie w dwóch formach. Pierwsza z nich, tak zwana forma *base on* charakteryzuje się opisaną powyżej strukturą molekularną, w której w "dolnej" pozycji aksjalnej kobalt koordynowany jest przez DMB lub inny nukleotyd. Druga z nich, zwana formą *base off* [4] odpowiada strukturze, w której "dolny" ligand aksjalny ulega odłączeniu od kobaltu, a jego pozycja jest zajmowana przez cząsteczkę wody. W przypadku niektórych enzymów zależnych od B<sub>12</sub>, na przykład metylotransferaz, typowe jest wiązanie formy *base off* kofaktora B<sub>12</sub> [5, 6]. Białkowe otoczenie może zatem wiązać i "przełączać" związany kofaktor B<sub>12</sub> z formy *base on* do *base off* lub odwrotnie [4, 7]. Zatem kobalaminy wykazują zdolność do zmiany swojej postaci pomiędzy formą *base on* i *base off* reprezentując w ten sposób tak zwane "naturalne przełączniki molekularne". Forma *base off* kobalamin obecna jest też między innymi w środowisku kwaśnym, w którym sprotonowany ligand DMB odłącza się od kobaltu i zastąpiony zostaje molekułą wody. Ogólnie, charakterystyczną cechą strukturalną układu kobalt-koryna jest możliwość tworzenia wiązań w pozycji aksjalnej z różnymi ligandami, co powoduje występowanie znacznej liczby naturalnych i syntetycznych sześciokoordynacyjnych kobalto(III)-korynoidów, częściowo o podobnych a częściowo odmiennych właściwościach fizykochemicznych [8].

Kobalaminy badane są eksperymentalnie także pod kątem właściwości spektroskopowych i fotochemicznych. Widmo elektronowe kobaltokorynoidów posiada charakterystyczną postać [9, 10] złożoną z kilku pasm:  $\alpha/\beta$  (590 - 450 nm),  $D/E$  (450 - 400 nm),  $\gamma$  (400 - 300 nm) i  $\delta$  (powyżej 300 nm), których położenie jest zależne od stopnia utlenienia kobaltu i rodzaju ligandów aksjalnych [11–13]. Szereg technik spektroskopowych, w tym między innymi spektroskopię absorpcyjną (Abs), spektroskopię dichroizmu kołowego (CD), spektroskopię magnetycznego dichroizmu kołowego (MCD) oraz rezonansową spektroskopię Ramanowską, wykorzystywano do badań elektronowych stanów wzbudzonych kobaltokoryn [14].

Zerwanie aksjalnego wiązania kobalt-węgiel w warunkach nieenzymatycznych badano eksperymentalnie w aspekcie fizycznego modelu dla enzymatycznej katalizy z udziałem  $B_{12}$ . Wiele technik stosowano w badaniu izolowanego kofaktora  $B_{12}$ , alkilokobalamin ze strukturalnie zmodyfikowanym ligandem aksjalnym oraz modelowych kompleksów zawierających prostszy ligand ekwatorialny niż koryna. W szczególności, fotochemia kofaktorów  $B_{12}$  i ich analogów była badana z zastosowaniem laserowej fotolizy impulsowej [15] i fotolizy ciągłej (CW) [16], kinetyczno - magnetycznego efektu pola (MFE) [17, 18], chemicznie indukowanej dynamicznej polaryzacji elektronowej (CIDEP) [19, 20] lub chemicznie indukowanej dynamicznej polaryzacji spinu jądrowego (CIDNP) [21]. Rezultaty badań z zastosowaniem czasowo rozdzielczej spektroskopii (Time-resolved spectroscopy) dla cyjano- (CNCbl), metylo- (MeCbl), etylo- (EtCbl), n-propylo- (PrCbl) i adenozylo- (AdoCbl) kobalamin w środowisku różnych rozpuszczalników [22–33] dostarczają szczegółowych informacji o fotolizie wiązania aksjalnego Co-C.

W warunkach nieenzymatycznych dysocjacja aksjalnego wiązania Co-C może być inicjowana termicznie [34–38] lub fotochemicznie [22–33] z utworzeniem kobal(II)aminy i alkilowego rodnika, w znaczeniu formalnym, produktów które powstają w homolizie katalizowanej enzymatycznie [39]. Termicznie indukowana homoliza pozwala badać tylko najniższy stan elektronowy, jednocześnie fotoliza wywołana światłem pozwala na badania nisko leżących elektronowych stanów wzbudzonych. Pomimo, że badania spektroskopowe i fotochemiczne umożliwiają w znacznym stopniu poznanie zjawisk fotochemicznych kobalamin, to jednak precyzyjne określenie charakteru stanów wzbudzonych biorących udział w tych procesach, poznanie budowy elektronowej produktów i substratów reakcji fotolizy oraz sam mechanizm tej reakcji pozostaje w wielu aspektach niewyjaśniony na poziomie molekularnym.

Obecnie jedynym praktycznym narzędziem umożliwiającym badanie dużych molekuł od strony teoretycznej jest metoda DFT (Density Functional Theory) i jej czasowo-zależny

wariant TDDFT (Time Dependent Density Functional Theory). Metody funkcjonalów gęstości (DFT) mają w ostatnich latach bardzo duże znaczenie w chemii kwantowej. Cechują się kosztem obliczeniowym podobnego rzędu jak metoda Hartree-Focka, ale w odróżnieniu od niej uwzględniają korelacje elektronową. To pozwala na ich stosowanie do rzeczywistych układów chemicznych, a nie tylko prostych modeli. Metody DFT stały się ważnym narzędziem obliczeniowym w chemii układów biologicznych i katalitycznych. Są to zwykle duże układy, dla których stosowanie złożonych metod chemii kwantowej jest niemożliwe. Prostota tych metod pozwala na ich wykorzystywanie do wyznaczania specyficznych właściwości molekularnych oraz łatwą interpretację otrzymanych wyników. Metoda DFT jest z powodzeniem stosowana w obliczeniach strukturalnych i elektronowych własności kobalaminy [40–44].



# Rozdział 2

## Cel pracy

Homolityczne rozerwanie aksjalnego wiązania Co-C w kobalaminach jest jednym z głównych etapów wielu reakcji enzymatycznych. Dokładne poznanie mechanizmu homolizy tego wiązania może znacząco przyczynić się do lepszego zrozumienia procesów enzymatycznych zachodzących przy udziale kobalamin. Efektywność tych procesów w dużej mierze zależy od własności wiązania Co-C, a te w pierwszej kolejności zdeterminowane są rodzajem liganda aksjalnego.

Eksperymentalne badania fotolitycznego rozerwania wiązania kobalt-węgiel w kobalaminach prowadzone są w celu poznania mechanizmu tego procesu, postrzeganego jako przybliżony model fizyczny homolizy enzymatycznej. O ile, badania z wykorzystaniem technik spektroskopowych są w stanie odpowiedzieć na wiele istotnych pytań odnośnie struktury elektronowej stanów wzbudzonych i fotochemii kobalamin, o tyle struktura stanów wzbudzonych jak i sam mechanizm procesu fotolizy w dużej mierze jest nieznany na poziomie molekularnym. Dlatego badania z zastosowaniem metod kwantowochemicznych, mogą przyczynić się do wyjaśnienia wielu dotychczas niezrozumiałych zjawisk dotyczących fotochemii kobalamin.

Tematyka podjęta w pracy doktorskiej jest kontynuacją prac, zapoczątkowanych badaniami teoretycznymi nad widmem elektronowym wolnej koryny [45], kobal(I)aminy [46], metylokobalaminy [47] i adenozylokobalaminy [48]. Zasadniczym celem pracy jest: (a) wyjaśnienie struktury elektronowej najniższego, singletowego stanu wzbudzonego dla cyjano-, metylo- i adenozylokobalaminy, (b) wyjaśnienie mechanizmu dezaktywacji stanu  $S_1$  cyjanokobalaminy, (c) zaproponowanie mechanizmu fotodysocjacji grupy metylowej i adenozyłowej, odpowiednio dla metylokobalaminy i adenozylokobalaminy.

Wybór przedmiotu badań, a mianowicie trzech podstawowych pochodnych kobal(III)aminy - CNCbl, MeCbl i AdoCbl, wynika z następujących przesłanek: (a) są to najczęściej występujące w procesach biologicznych pochodne kobalaminy, (b) charakteryzują się istotnymi różnicami w własnościach fotochemicznych, wiązanie aksjalne Co-C nie

ulega fotolizie w przypadku cyjanokobalaminy, zachodzi natomiast w metylo- i adenozylokobalaminie.

# Rozdział 3

## Metody obliczeniowe

W przybliżeniu nierelatywistycznym funkcję falową układu N-elektronowego znajduje się z rozwiązania równania Schrödingera:

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad (3.1)$$

Dokładne rozwiązanie równania Schrödingera możliwe jest jedynie dla atomu wodoru i jonów wodoropodobnych, w pozostałych przypadkach konieczne jest stosowanie metod przybliżonych. W metodzie Hartree - Focka (HF – Hartree Fock method), jednej z najstarszych, praktycznych metod stosowanych do obliczeń kwantowochemicznych, funkcja falowa układu wieloelektronowego  $\Psi^{HF}$  jest dana jako wyznacznik utworzony z funkcji jednoelektronowych (orbitali molekularnych),  $\phi_i$ .

$$|\Psi^{HF}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_1(N) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(1) & \phi_N(2) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.2)$$

Orbitale molekularne  $\phi_i$  są najczęściej wyrażone w postaci kombinacji liniowych znanych funkcji nazywanych bazą, lub w postaci kombinacji liniowej orbitali atomowych (metoda LCAO). Orbitale molekularne w tym przypadku wyrażone są poprzez funkcje bazy  $\chi_j$ .

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (3.3)$$

Przy takiej postaci funkcji falowej elektrony poruszają się w uśrednionym polu pozostałych elektronów. W rzeczywistości jednak elektrony unikają się nawzajem na skutek odpychania. Opis ruchu elektronów w uśrednionym polu zaniedbuje więc tak zwaną korelację elektronową. W celu otrzymania poprawnych właściwości molekularnych konieczne

jest stosowanie metod uwzględniających korelację elektronową. Metody takie można podzielić na dwie klasy: metody oparte na funkcji falowej i metody oparte na gęstości elektronowej (metody funkcjonałów gęstości, DFT).

Z metod opartych na funkcji falowej można wymienić: metody perturbacyjne (MP2, MP3 i metody wyższego rzędu), metody wielokonfiguracyjne (MCSCF), w tym CASSCF i oparte na wielokonfiguracyjnej funkcji falowej metody mieszania konfiguracji (MRCI), metoda perturbacyjna oparta na funkcji falowej CAS (CASPT2) oraz różne warianty metody sprzężonych klasterów (CC). W związkach metali przejściowych, zwłaszcza pierwszego szeregu przejściowego, wiązania chemiczne są stosunkowo słabe, co wiąże się z koniecznością zastosowania metod uwzględniających korelację elektronową. Metody MRCI i CC mogą być używane do stosunkowo niewielkich molekularnych układów modelowych. Metoda CASSCF/CASPT2 daje dobre wyniki dla związków metali przejściowych, jednakże ograniczeniem tej metody jest rozmiar przestrzeni aktywnej CAS, która może maksymalnie obejmować kilkanaście orbitali. W przypadku obliczeń dla stanów wzbudzonych większych struktur molekularnych, dla których zasadniczo konieczne byłoby zastosowanie dużych przestrzeni CAS, powyższe ograniczenie jest istotne z punktu widzenia praktycznego wykonywania obliczeń. Należy również podkreślić, że ewentualne ograniczenie przestrzeni CAS nie zawsze jest możliwe i uzasadnione w odniesieniu do jakości uzyskiwanych wyników i fizycznej realności zakładanego w obliczeniach modelu struktury elektronowej. W obliczeniach dla molekuł o znaczeniu biologicznym z reguły konieczne jest stosowanie przybliżonych modeli molekularnych, które w przypadku zastosowania metody CASSCF/CASPT2 najczęściej wymagają dalszego uproszczenia. Wprowadzanie takich przybliżeń dla struktury badanego układu jest konieczne z punktu widzenia praktycznego wykonania obliczeń, ale równocześnie problematyczne ze względu na realność otrzymywanych rezultatów obliczeniowych.

Szeroko stosowanymi metodami dla cząsteczek metali przejściowych są metody DFT. Doświadczenie zebrane w ostatnich latach z obliczeń tymi metodami wskazuje na ich przydatność w badaniach kompleksów metali [49–52]. Dużą zaletą tych metod jest możliwość ich zastosowania do obliczeń dla dużych układów molekularnych, co pozwala badać systemy o znaczeniu biologicznym, katalitycznym, kompleksy wielordzeniowe i wiele innych związków. Z drugiej strony jednym z podstawowych problemów zastosowania metody DFT jest dobór właściwego funkcjonału pozwalającego na poprawny opis badanych własności molekularnych.

### 3.1 Energia korelacji

Obliczenia wykonane przy użyciu metody Hartree–Focka obarczone są błędem spowodowanym założeniem, że każdy elektron porusza się w uśrednionym polu pochodzącym od pozostałych elektronów i jąder atomowych. Dopuszcza się więc sytuację, w której elektrony o spinach antyrównoległych mogą znajdować się blisko siebie. W rzeczywistości rozkład elektronów w przestrzeni jest "skorelowany", to znaczy, elektrony unikają się wzajemnie, dopasowując swoje położenie do aktualnego w danej chwili rozkładu potencjału wynikającego z położenia innych elektronów i jąder atomowych. Liczbowo, błąd wynikający z przybliżenia jednoelektronowego ujmuje energia korelacji. Energia korelacji elektronowej w cząsteczkach ( $E_{corr}$ ) była zdefiniowana przez Lówdina [53] jako różnica pomiędzy energią dokładną ( $E_{exact}$ ) czyli wartością własną elektronowego równania Schrödingera z nierelatywistycznym operatorem Hamiltona a wartością energii ( $E_{HF}$ ) w metodzie Hartree-Focka dla bazy funkcyjnej, której powiększenie nie powoduje zmiany energii

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF}. \quad (3.4)$$

Można więc powiedzieć, iż energia korelacji ( $E_{corr}$ ) jest miarą niedoskonałości przybliżenia jednoelektronowego (modelu cząstek niezależnych), gdyż w rzeczywistości z powodu kulombowskiego odpychania elektrony nie poruszają się niezależnie i stan każdego z nich zależy od aktualnego, a nie uśrednionego położenia wszystkich pozostałych elektronów. Mówimy wówczas, że ruchy elektronów w układzie wieloelektronowym są skorelowane.

Wartość energii korelacji jest niewielka w stosunku do całkowitej energii cząsteczki w geometrii równowagowej. Trzeba jednak pamiętać, że wartości takie jak energia wiązania czy energia wzbudzenia, wyznaczone jako różnice wartości bezwzględnych, będą bardzo silnie zależne od energii korelacji. Wartość energii korelacji rośnie istotnie w przypadku nierównowagowej geometrii cząsteczki.

Dla przykładu energia korelacji  $E_{corr}$  dla cząsteczki  $H_2$  w równowagowym położeniu jąder wynosi 25 kcal/mol i jednocześnie przy rozsunięciu jąder atomowych na znaczną odległość jej wartość rośnie do 156 kcal/mol (doświadczalna energia całkowita wynosi -737.25 kcal/mol, a energia wiązania 109.57 kcal/mol). Przykład ten jest dobrze znany, w położeniu równowagowym jąder wodoru, opis stanu elektronowego możliwy jest za pomocą jednej konfiguracyjnej funkcji stanu (CSF)  $\sigma_g^2$ , w znacznym oddaleniu jąder do opisu konieczne są dwa stany:  $\sigma_g^2$ ,  $\sigma_u^2$ .

Zatem, wyznaczenie energii układów molekularnych dla geometrii nierównowagowych lub w przypadku wyznaczania energii wiązania, gdzie zachodzi wydłużenie i zerwa-

nie wiązania chemicznego, konieczne jest uwzględnienie energii korelacji. Energia korelacji elektronowej może być formalnie podzielona na dynamiczną (DEC) i niedynamiczną (NDCE). W przypadku degeneracji lub bliskiej degeneracji stanów elektronowych, konieczne jest uwzględnienie przynajmniej energii korelacji niedynamicznej związanej z obniżeniem energii na skutek oddziaływania konfiguracji HF z blisko leżącymi energetycznie stanami wzbudzonymi.

## 3.2 Metoda DFT

Podstawą teorii funkcjonałów gęstości są dwa twierdzenia Hohenberga - Kohna, które w pierwotnej postaci dotyczyły stanów podstawowych układu wielociałowego [54, 55]. Pierwsze z twierdzeń głosi, iż energia takiego układu jest jednoznacznie określona przez jego gęstość elektronową (energia jest funkcjonałem gęstości elektronowej), która zależy od trzech współrzędnych przestrzennych. Jednocześnie, twierdzenie to jest dość często podawane w nieco innej postaci, a mianowicie - gęstość elektronowa stanu podstawowego i funkcja falowa mogą być używane alternatywnie, jako pełny opis właściwości stanu podstawowego. W postaci bardziej ogólnej pierwsze twierdzenie HK mówi, że istnieje jednoznaczny związek między gęstością elektronową a potencjałem zewnętrznym działającym na elektron, a zatem jest to związek nie tylko z energią układu, ale z wszystkimi mierzalnymi wielkościami fizycznymi, reprezentowanymi przez operatory hermitowskie (obserwable). W praktyce pierwsze twierdzenie HK pozwala na redukcję problemu wielociałowego.

Stosując przybliżenie Borna-Oppenheimera, wieloelektronowa funkcja falowa  $\Psi$  jest rozwiązaniem równania Schrödingera

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N), \quad (3.5)$$

w którym operator Hamiltona jest postaci:

$$\hat{H} = [\hat{T} + \hat{V} + \hat{U}] = \left[ -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V(r_i) - \sum_i^N U(r_i, r_j) \right]. \quad (3.6)$$

Występowanie w Hamiltonianie wielociałowego operatora  $\hat{U}$  powoduje, że rozwiązanie wieloelektronowego równania Schrödingera jest skomplikowane i w tym sensie metoda DFT, poprzez zastosowanie funkcjonału gęstości elektronowej stanowi alternatywę, w której problem wielociałowy zostaje zastąpiony zagadnieniem jednociłowym.

Drugie twierdzenie Hohenberga - Kohna jest odpowiednikiem zasady wariacyjnej w teorii funkcjonałów gęstości i głosi, że obliczając energię stanu podstawowego dla próbnych gęstości elektronowych, minimum energii występuje dla dokładnej gęstości elek-

tronowej stanu podstawowego:

$$E_v^{HK}[\rho] \geq E_v^{HK}[\rho_0] = E_0. \quad (3.7)$$

Najszerzej stosowana, praktyczna realizacja DFT jest metoda Kohna - Shama, której istotą jest zastąpienie zagadnienia wielociałowego, koncepcją nieoddziałujących wzajemnie elektronów poruszających się w efektywnym potencjale zewnętrznym. W metodzie DFT zasadniczą zmienną jest gęstość elektronowa, która dla znormalizowanej funkcji falowej ma postać:

$$\rho(r) = N \int d\tau_2 d\tau_3 \cdots d\tau_N |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2. \quad (3.8)$$

Jednocześnie zakładając, że znany jest rozkład gęstości elektronowej stanu podstawowego, funkcję falową tego stanu można przedstawić, jako funkcjonal gęstości:

$$\Psi_0 = \Psi[\rho_0(r)]. \quad (3.9)$$

Energia stanu podstawowego układu jest również funkcjonalem gęstości elektronowej,

$$E_0 = E[\rho_0(r)] = \langle \Psi[\rho_0(r)] | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi[\rho_0(r)] \rangle. \quad (3.10)$$

Wkład do energii pochodzący od potencjału zewnętrznego zależy od gęstości elektronowej

$$\langle \Psi[\rho_0(r)] | \hat{V} | \Psi[\rho_0(r)] \rangle = V[\rho_0(r)] = \int V(r) \rho_0(r) d^3r. \quad (3.11)$$

W ujęciu ogólnym potencjał zewnętrzny można zapisać następująco:

$$\langle \Psi[\rho(r)] | \hat{V} | \Psi[\rho(r)] \rangle = V[\rho(r)] = \int V(r) \rho(r) d^3r. \quad (3.12)$$

Podobnie pozostałe wkłady do energii, związane z operatorami  $\hat{T}$  i  $\hat{U}$ , również są funkcjonalami gęstości, odpowiednio:  $T[\rho]$  i  $U[\rho]$ . Funkcjonały  $T[\rho]$  i  $U[\rho]$  są tak zwanymi funkcjonalami uniwersalnymi, czyli niezależnymi od układu, jednocześnie funkcjonal  $V[\rho]$  jest funkcjonalem nieuniwersalnym i zależnym od opisywanego układu. Dla danego układu i danej postaci potencjału  $V[\rho(r)]$  funkcjonal energii można ostatecznie zapisać jako:

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + U[\rho(r)] + V[\rho(r)]. \quad (3.13)$$

Minimalizując funkcjonal energii otrzymujemy gęstość elektronową stanu podstawowego  $\rho_0$  oraz inne wielkości mierzalne tego stanu. Minimalizację funkcjonału energii można wykonać przy zastosowaniu metody wariacyjnej. Zakładając umownie, że elektrony nie oddziałują ze sobą, funkcjonal energii można przedstawić następująco:

$$E_S[\rho(r)] = \langle \Psi_S[\rho(r)] | \hat{T}_S + \hat{V}_S | \Psi_S[\rho(r)] \rangle, \quad (3.14)$$

$$E_S[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + V_S[\rho(r)] , \quad (3.15)$$

gdzie indeks  $S$  oznacza układ, w którym nieoddziałujące elektrony poruszają się w efektywnym potencjale zewnętrznym. Ponieważ gęstość nieoddziałujących elektronów musi być taka sama jak elektronów oddziałujących ze sobą:

$$\rho_S(r) = \rho(r) \quad \text{oraz} \quad E_S[\rho(r)] = E[\rho(r)] , \quad (3.16)$$

to funkcjonal  $V_S[\rho(r)]$  jest dobrany w taki sposób aby powyższy warunek został spełniony

$$V_S[\rho(r)] = V[\rho(r)] + U[\rho(r)] + (T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)]) , \quad (3.17)$$

tym samym:

$$\hat{V}_S = \hat{V} + \hat{U} + [\hat{T} - \hat{T}_S] . \quad (3.18)$$

Zewnętrzny potencjał efektywny, zawiera więc, oprócz wkładu pochodzącego od oddziaływań z jądrami (ewentualnie także polem zewnętrznym) również oddziaływania dwuelektronowe (korelację kulombowską) oraz korelację wymienną (statyczną), a także poprawkę do funkcjonału kinetycznego (różnicę między funkcjonalem dla elektronów nieoddziałujących a funkcjonalem dla elektronów oddziałujących) i poprawkę zmniejszającą energię samooddziaływania. Ostatecznie funkcjonal Kohna - Shama ma następującą postać:

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + \int [\hat{V}_{ext}(r) + \hat{U}(r)]\rho(r)dr + E_{xc}[\rho(r)] , \quad (3.19)$$

gdzie:

$T_0[\rho(r)]$  jest energią kinetyczną nieoddziałujących elektronów,

$$\hat{U}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' \quad \text{jest operatorem kulombowskim,}$$

w którym zawarte jest samooddziaływanie chmury elektronowej:

$$E(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r' - r|} dr dr'$$

$$\hat{V}_{ext}(r) = \sum_{\alpha} \frac{-Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r|} \quad \text{opisuje oddziaływanie elektron - jądro,}$$

$E_{xc}[\rho(r)]$  jest funkcjonalem wymiennie - korelacyjnym.



Jednocześnie gęstość elektronowa można zapisać jako sumę kwadratów jednoelektronowych i ortogonalnych funkcji falowych:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2. \quad (3.20)$$

Problem minimalizacji jednocalowego funkcjonału energii można rozwiązać metodą nieoznaczonych mnożników Lagrange'a, co prowadzi do układu równań, zwanego równaniami Kohna - Shama:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{v}_S \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad \text{dla} \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (3.21)$$

w których efektywny potencjał przyjmuje następującą postać:

$$\hat{V}_{eff} = \hat{v}_S = \hat{V}_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}, \quad (3.22)$$

gdzie

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \equiv v_{xc} \quad (3.23)$$

jest tak zwanym potencjałem wymiennie - korelacyjnym.

Równania Kohna - Shama są analogiczne do równań Hartree - Focka i rozwiązywane są podobnie, czyli metodą iteracyjną. Równania KS różnią się od równań Hartree - Focka tym, że człon  $v_{xc}$  zastępuje sumę operatorów wymiennych  $\sum_j \hat{K}_j(r) \phi_i(r)$  występujący w równaniach HF, gdzie operator wymienny HF określony jest wzorem:

$$\hat{K}_j(r) \phi_i(r) = \int \phi_j^*(r') \frac{1}{|r' - r|} \phi_i(r') \phi_j(r) dr'. \quad (3.24)$$

Stosując natomiast definicję funkcji gęstości można zauważyć, że operator kulombowski jest taki sam jak w równaniach HF:

$$\hat{U}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr' = \sum_j \int \frac{|\phi_j(r')|^2}{|r' - r|} dr' = \sum_j \hat{J}_j(r). \quad (3.25)$$

Orbitale Kohna - Shama, podobnie jak orbitale Hartree - Focka przedstawiane są jako kombinacja liniowa funkcji bazy:

$$\phi_i(r) = \sum_{\mu}^m c_{\mu i} \chi_{\mu}(r). \quad (3.26)$$

Równania Kohna - Shama, można również zapisać w postaci macierzowej:

$$\mathbf{F}^{KS} \mathbf{C} = \mathbf{SCE}, \quad (3.27)$$

gdzie:

$\mathbf{F}^{KS}$  jest macierzą Kohna-Shama,

$\mathbf{S}$  jest macierzą całek nakładania,

$\mathbf{C}$  jest macierzą współczynników rozwinięcia kombinacji liniowej funkcji bazy  $c_{\mu i}$  (parametry wariacyjne).

Elementy macierzy  $\mathbf{F}^{KS}$  zawierają między innymi całki pochodzące od operatora potencjału wymiennie - korelacyjnego  $v_{xc}$ . Całki  $v_{xc}^{\mu\nu}$  w postaci:

$$v_{xc}^{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(r) \hat{v}_{xc}(r) \chi_{\nu}(r) dr, \quad (3.28)$$

z reguły nie można obliczyć analitycznie ze względu na złożoność wyrażenia na potencjał wymiennie - korelacyjny. Całki takie oblicza się numerycznie

$$\tilde{v}_{xc}^{\mu\nu} = \sum_p^P \chi_{\mu}(r_p) \hat{v}_{xc}(r_p) \chi_{\nu}(r_p) W_p, \quad (3.29)$$

gdzie całkowanie zastępuje się sumowaniem po siatce punktów  $p$  o współrzędnych  $\mathbf{r}_p$ . Każdy ze składników sumy (3.29) jest mnożony przez współczynnik wagowy  $W_p$ , którego wartość zależy od stosowanej metody numerycznego całkowania. Równania (3.27) rozwiązuje się iteracyjnie, podobnie jak równania HF.

Metoda DFT może być również stosowana dla układów otwartopowłokowych w wersji nieograniczonej (Unrestricted DFT, UDFT), zwanej też wersją spinowo spolaryzowaną. W tym przypadku rozwiązywane są dwa układy równań (3.21), odpowiednio dla spinorbitali  $\alpha$  i  $\beta$  -  $\phi_i^{\alpha}(r)$ ,  $\phi_i^{\beta}(r)$ . W wersji nieograniczonej spinowo potencjał wymiennie - korelacyjny w operatorze Kohna-Shama ma następującą postać:

$$v_{xc}^{\sigma} = \frac{E_{xc}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}]}{\delta \rho^{\sigma}}; \sigma = \alpha, \beta. \quad (3.30)$$

Podstawowym problemem zastosowania metody DFT jest nieznanomość dokładnej postaci potencjału wymiennie - korelacyjnego reprezentowanego przez operator  $v_{xc}$ . W praktyce, konieczne jest stosowanie przybliżeń tego potencjału. Przybliżone funkcjonały mogą być konstruowane w różny sposób. Mogą być wyprowadzane z teorii jednorodnego gazu elektronowego, na podstawie warunków granicznych spełnianych przez funkcjonały lub rozwijane na potęgę gradientu gęstości [56]. Inną metodą jest modelowanie dziury wymiennie - korelacyjnej lub dopasowywanie postaci funkcjonału tak, żeby odtwarzał właściwości fizyczne molekuł. Ogólnie sposoby aproksymacji funkcjonału wymiennie - korelacyjnego można podzielić na dwie grupy. Pierwsza z nich oparta jest o tak zwane przybliżenie lokalnej gęstości LDA (Local Density Approximation), w którym wkład do potencjału wymiennie - korelacyjnego zależy tylko od gęstości we współrzędnej,

w której jest obliczany. Jednocześnie wymienione przybliżenie może być uogólnione poprzez uwzględnienie gęstości spinowej LSDA (Local Spin Density Approximation). Druga grupa to przybliżenia nielokalne, które do potencjału wymiennie - korelacyjnego włączają gradient gęstości, a więc uwzględniona zostaje nie tylko wartość funkcjonału w punkcie przestrzeni, ale również jego zachowanie w otoczeniu tego punktu. Podstawowym przybliżeniem tego typu jest gradientowo skorygowana aproksymacja lokalnej gęstości elektronowej GCLDA (Gradient Corrected LDA) oraz uogólnione przybliżenie gradientowe GGA (Generalized Gradient Approximation).

$$\text{LDA:} \quad E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr, \quad (3.31)$$

$$\text{LSDA:} \quad E_{xc}^{LSDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] dr, \quad (3.32)$$

$$\text{GCLDA:} \quad E_{xc}^{GC}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr, \quad (3.33)$$

$$\text{GGA:} \quad E_{xc}^{GGC}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r), |\nabla \rho_{\alpha}(r)|, |\nabla \rho_{\beta}(r)|] dr. \quad (3.34)$$

Funkcjonał wymiennie - korelacyjny można również rozpatrywać w postaci rozseparowanej na część wymienną i korelacyjną, wówczas:

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_x[\rho(r)] dr + \int \rho(r) \varepsilon_c[\rho(r)] dr, \quad (3.35)$$

$$v_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}(r)}{\delta \rho(r)}, \quad (3.36)$$

gdzie:

$E_x[\rho(r)]$  jest funkcjonałem wymiennym,

$E_c[\rho(r)]$  jest funkcjonałem korelacyjnym,

$\varepsilon_{xc}, \varepsilon_x, \varepsilon_c$  jest odpowiednio: energią wymiennie - korelacyjną, energią wymienną, energią korelacyjną - przypadającą na jednostkę objętości.

W przybliżeniu LDA funkcjonal wymienny można wyznaczyć dokładnie dla jednorodnego gazu elektronowego [57], a postać funkcjonału korelacyjnego została zaproponowana przez Vosko, Wilk i Nusair [58] na drodze symulacji Monte Carlo. W przybliżeniu GGA do funkcjonałów wymiennych należy funkcjonal Beckego [59–65], PW86 (Perdew-Wang 1986) [66], PW91 (Perdew-Wang 1991) [67–71], OPTX [72], FT97 [73], XG [74], PBE [75,76]. Wśród najczęściej wykorzystywanych funkcjonałów korelacyjnych typu GGA należy wymienić funkcjonal korelacyjny Perdew 1986 (P86) [77,78], Perdew i Wang 1991

Tablica 3.1: Lokalne i gradientowe funkcjonały wymienne i korelacyjne

	FUNKCJONAŁ	
	wymienny $\varepsilon_x$	korelacyjny $\varepsilon_c$
lokalny		
LDA (wymienny Slatera)	$\varepsilon_x^{LDA} = -C_x \rho^{1/3}$	
LSDA	$\varepsilon_x^{LSDA} = [-2^{1/3} C_x [\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3}]]$	
VWN		$\varepsilon_c^{VWN} = \varepsilon_c(r_s, 0) + \varepsilon_c(r_s) \left[ \frac{f(\xi)}{f'(\xi)} \right] [1 - \xi^4]$ $+ [\varepsilon_c(r_s, 1) - \varepsilon_c(r_s, 0)] f(\xi) \xi^4$ $f(\xi) = \frac{(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)}$
nielokalny (gradientowy)		
B88 (Becke 1988)	$\varepsilon_x^{B88} = \varepsilon_x^{LDA} + \Delta \varepsilon_x^{B88}$ $\Delta \varepsilon_x^{B88} = -\beta \rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x}$	
PW86 (Padrew- Wang 1986)	$\varepsilon_x^{PW86} = \varepsilon_x^{LDA} W(x)$ $W(x) = (1 + ax^2 + bx^4 + cx^6)^{1/15}$ $x = \frac{ \nabla \rho }{\rho^{4/3}}$	
P86 (Padrew 1986)		$\varepsilon_c^{P86} = \varepsilon_x^{LDA} + \Delta \varepsilon_c^{P86}$ $\Delta \varepsilon_c^{P86} = \frac{e^{\phi C(\rho)}  \nabla \rho ^2}{f(\xi) (\rho^{7/3})}$
PW91 (Padrew- Wang 1986)	$\varepsilon_x^{PW91} = \varepsilon_x^{LDA} f(x, a_1, \dots, a_5, b)$	$\varepsilon_c^{PW91} = \varepsilon_x^{PW92} + \Delta \varepsilon_c^{PW91}$
PW91 (Lee, Yang, Parr)		$\varepsilon_c^{LYP}$

(PW91) [67–71], Lee, Yang i Parr (LYP) [79]. Odrębną grupę funkcjonałów gradientowych GGA tworzą tak zwane funkcjonały typu Meta-GGA (MGGA). Funkcjonały tego typu zawierają dodatkowo laplasjan gęstości  $\nabla^2 \rho$ . W praktyce używa się zwykle gęstości energii kinetycznej  $\tau(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} |\nabla \psi_i(\mathbf{r})|^2$ , zamiast laplasjanu gęstości ze względu na jego większą stabilność numeryczną. Do tej grupy można zaliczyć takie funkcjonały jak TPSS [80], PKZB [81], VSXC B95 [82], B98 [83], KCIS [84].

W Tablicy 3.1 zamieszczono przykładowe zestawienie powszechnie używanych, lokalnych i nielokalnych funkcjonałów korelacyjnych i wymiennych. W praktyce tworzonych jest wiele funkcjonałów wymiennie - korelacyjnych poprzez kombinację różnych funkcjonałów wymiennych i korelacyjnych.

Oddzielną klasę funkcjonałów tworzą tak zwane funkcjonały hybrydowe, do których włączana jest z pewnym udziałem dokładna wartość energii wymiennej HF. Najczęściej stosowanym funkcjonałem tego typu jest funkcjonał B3LYP [85, 86], którego postać

w sposób uproszczony można przedstawić następująco:

$$E_{xc}^{B3LYP} = a_{x0}E_x^{LDA} + (1 - a_{x0})E_x^{HF} + a_{x1}\Delta E_x^B + E_c^{VWN} + a_c\Delta E_c^{LYP}. \quad (3.37)$$

Wśród powszechnie stosowanych funkcjonałów hybrydowych można jeszcze wymieniać następujące funkcjonały: O3LYP [87], TPSSH oparty na funkcjonale TPSS [80], M06 [88] oraz jego modyfikacje M06HF [89, 90] i M06-2X [91]. W literaturze metodzie DFT poświęconych jest wiele monografii [92–97].

### 3.3 Asymptotyczne właściwości funkcjonałów

Poprawny opis gęstości elektronowej przy dużych odległościach od położenia atomów jest ważny w obliczaniu takich właściwości jak polaryzowalność, powinowactwo elektronowe czy energie przejść rydbergowskich (tj. wzbudzenia na orbitale molekularne utworzone z orbitali atomowych o liczbach kwantowych  $n$  i  $l$  wyższych niż orbitale walencyjne). Potencjał wymiennie - korelacyjny powinien spełniać warunek [98–100]:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} v_{xc} = -\frac{1}{r} + I + \epsilon_{HOMO}, \quad (3.38)$$

gdzie  $I$  jest potencjałem jonizacji, a  $\epsilon_{HOMO}$  jest energią najwyższego zajętego orbitalu molekularnego. Większość obecnie używanych funkcjonałów nie wykazuje poprawnych właściwości asymptotycznych, maleją one wykładniczo z odległością. Są tworzone funkcjonały z poprawką na właściwe zachowanie asymptotyczne.

### 3.4 Metoda TDDFT

Twierdzenie Rungego - Grossa [101] mówi, że istnieje wzajemnie jednoznaczna odpowiedź pomiędzy zależnym od czasu potencjałem zewnętrznym  $v_{ext}(\mathbf{r}, t)$  i zależną od czasu gęstością elektronową,  $\rho(\mathbf{r}, t)$ , przy ustalonym stanie początkowym. Twierdzenie to jest odpowiednikiem twierdzenia Hohenberga - Kohna dla stanu podstawowego i leży u podstaw zależnej od czasu metody DFT (TDDFT, Time Dependent Density Functional Theory) [102–104].

Zależna od czasu gęstość elektronowa dana jest wzorem:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r}, t)|^2. \quad (3.39)$$

Orbitale  $\phi_i(\mathbf{r}, t)$  spełniają układ czasowo-zależnych równań Kohna - Shama:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(\mathbf{r}, t) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s[\rho](\mathbf{r}, t) \right) \phi_i(\mathbf{r}, t). \quad (3.40)$$

Potencjał  $v_s[\rho]$  jest tak dobrany, żeby odtworzyć zależną od czasu gęstość elektronową układu oddziałujących elektronów:

$$v_s[\rho](\mathbf{r}, t) = v_{ext}(\mathbf{r}, t) + \int d\mathbf{r}_2 \frac{\rho(\mathbf{r}_2, t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t), \quad (3.41)$$

gdzie  $v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t)$  jest zależnym od czasu potencjałem wymiennie - korelacyjnym. W przybliżeniu adiabatycznym przyjmuje się, że ma on postać:

$$v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t) \approx \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (3.42)$$

Jeżeli w czasie  $t = t_0$  wystąpi zależne od czasu zaburzenie, jak np. zmienne pole elektryczne o postaci:

$$v_1(\mathbf{r}, t) = E z \cos \omega t \quad (3.43)$$

to potencjał zewnętrzny będzie dany jako:

$$v_{ext}(\mathbf{r}, t) = v_0(\mathbf{r}) + v_1(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} v_0(\mathbf{r}) & , t \leq t_0 \\ v_0(\mathbf{r}) + E z \cos \omega t & , t > 0 \end{cases}, \quad (3.44)$$

gdzie  $v_0$  jest potencjałem zewnętrznym dla układu niezaburzonego przez pole elektryczne, wynikającym z oddziaływania elektronu z jądrami atomowymi:

$$v_0(\mathbf{r}) = - \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|}. \quad (3.45)$$

Zmianę pierwszego rzędu gęstości elektronowej pod wpływem przyłożonego pola, czyli odpowiedź pierwszego rzędu gęstości elektronowej na zaburzenie, dla układu oddziałujących elektronów można wyrazić za pomocą funkcji odpowiedzi  $\chi(t, t', \mathbf{r}, \mathbf{r}')$ :

$$\rho(\mathbf{r}, t) - \rho(\mathbf{r}) \approx \rho^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' dt' \chi(t, t', \mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (3.46)$$

Funkcja odpowiedzi dla oddziałujących elektronów dana jest jako:

$$\chi(t, t', \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left. \frac{\delta \rho(\mathbf{r}, t)}{\delta v_{ext}(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_0}. \quad (3.47)$$

Funkcja odpowiedzi Kohna - Shama dla układu nieoddziałujących elektronów wyrażona jest wzorem:

$$\chi_s(t, t', \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left. \frac{\delta \rho(\mathbf{r}, t)}{\delta v_s(\mathbf{r}', t')} \right|_{v_0[\rho_0]}. \quad (3.48)$$

Otrzymujemy wówczas:

$$\rho_1(\mathbf{r}, t) = \int dt' \int d\mathbf{r}' \chi_s(t, t', \mathbf{r}, \mathbf{r}') v_{s,1}(\mathbf{r}', t'), \quad (3.49)$$

gdzie

$$v_{s,1} = v_1(\mathbf{r}, t) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}', t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r}' \int dt' f_{xc}[\rho_0](t, t', \mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_1(\mathbf{r}', t'), \quad (3.50)$$

z jądrem wymiennie - korelacyjnym:

$$f_{xc}[\rho_0](t, t', \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\delta v_{xc}[\rho](\mathbf{r}, t)}{\delta \rho(\mathbf{r}', t')}. \quad (3.51)$$

Stosując transformację Fouriera otrzymujemy odpowiedź gęstości elektronowej zależną od częstości

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{r}, \omega) = & \int d\mathbf{r}' \chi_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) v_1(\mathbf{r}', \omega) \\ & + \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \chi_s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \left( \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + f_{xc}[\rho_0](\mathbf{r}', \mathbf{r}'', \omega) \right) \rho_1(\mathbf{r}'', \omega). \end{aligned} \quad (3.52)$$

Funkcja odpowiedzi dla nieoddziałujących elektronów ma postać:

$$\begin{aligned} \chi_s^\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = & \sum_{i,a} \left( \frac{\phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{a\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}') \phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}')}{\omega - (\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma})} \right. \\ & \left. \frac{\phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}') \phi_{a\sigma}(\mathbf{r}')}{\omega - (\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma})} \right), \end{aligned} \quad (3.53)$$

gdzie dodatkowo wprowadzono współrzędną spinową  $\sigma$ . Odpowiedź gęstości znajduje się po obu stronach równania (3.52), równanie to ma więc postać samouzgodnioną.

Wprowadza się parametryzację:

$$\rho_\sigma^{(1)}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{ia} [P_{ia\sigma}(\omega) \phi_{a\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) + P_{ai\sigma}(\omega) \phi_{a\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})], \quad (3.54)$$

gdzie  $\phi_{k\sigma}(\mathbf{r})$  są orbitalami stanu podstawowego Kohna - Shama, a indeksy  $i, j$  i  $a, b$  oznaczają odpowiednio orbitale zajęte i niezajęte. Wstawiając (3.54) i (3.53) do (3.52) i stosując oznaczenie:

$$V_{ia\sigma} = \int d\mathbf{r} \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) v_1(\mathbf{r}) \phi_{a\sigma}(\mathbf{r}) \quad (3.55)$$

otrzymuje się dwa sprzężone układy równań na  $P_{ia\sigma}(\omega)$  i  $P_{ai\sigma}(\omega)$ :

$$[\delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma} + \omega) + K_{ia\sigma, j b \tau}] P_{j b \tau} + K_{ia\sigma, j b \tau} P_{j b \tau} = -V_{ia\sigma}, \quad (3.56)$$

$$[\delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma} - \omega) + K_{ai\sigma, b j \tau}] P_{b j \tau} + K_{ai\sigma, b j \tau} P_{b j \tau} = -V_{ai\sigma}, \quad (3.57)$$

gdzie  $\sigma, \tau$  są współzrędnymi spinowymi. Elementy macierzy  $\mathbf{K}$  dane są jako:

$$K_{kl\sigma, mn\tau} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_{k\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{l\sigma}(\mathbf{r}) \left( \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r}) \delta \rho_\tau(\mathbf{r}')} \right) \phi_{n\tau}^*(\mathbf{r}') \phi_{m\tau}(\mathbf{r}'). \quad (3.58)$$

Operator

$$f_{xc} = \frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r}) \delta \rho_\tau(\mathbf{r}')} \quad (3.59)$$

nosi nazwę jądra wymiennie - korelacyjnego. Równania (3.56-3.57) można zapisać w zwartej postaci:

$$\left[ \begin{pmatrix} \mathbf{L} & \mathbf{M} \\ \mathbf{M}^* & \mathbf{L}^* \end{pmatrix} - \omega \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \mathbf{P} \\ \mathbf{P}^* \end{pmatrix} = -f(\omega) \begin{pmatrix} \mathbf{V} \\ \mathbf{V}^* \end{pmatrix}. \quad (3.60)$$

Elementy macierzy  $\mathbf{L}$  i  $\mathbf{M}$  dane są jako:

$$L_{ia\sigma,jb\tau} = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{ab} (\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma}) + K_{ia\sigma,jb\tau}, \quad (3.61)$$

$$M_{ia\sigma,jb\tau} = K_{ia\sigma,bj\tau}. \quad (3.62)$$

W teorii odpowiedzi energie wzbudzeń są scharakteryzowane jako bieguny funkcji odpowiedzi. Dokładną funkcję odpowiedzi gęstości elektronowej układu N-elektronowego na zewnętrzne zaburzenie przez pole elektryczne o częstości  $\omega$  ma postać:

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_m \left( \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \hat{\rho}(\mathbf{r}') | \Psi_0 \rangle}{\omega - (E_m - E_0) + i\eta} - \frac{\langle \Psi_0 | \hat{\rho}(\mathbf{r}') | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle}{\omega + (E_m - E_0) + i\eta} \right), \quad (3.63)$$

gdzie operator gęstości elektronowej jest zdefiniowany jako:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (3.64)$$

a  $\Psi_m$  są funkcjami własnymi niezaburzonego hamiltonianu. Funkcja  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$  w równaniu (3.64) jest funkcją delta Diraca. Gdy częstość  $\omega$  osiąga wartość energii wzbudzenia układu,  $\omega = E_m - E_0$ , funkcja odpowiedzi ma wartość nieskończoną, nawet jeśli zaburzenie pozostaje skończone. Prowadzi to do zerowych wartości własnych macierzy po lewej stronie równania (3.60). Mogą one być wyznaczone jako rozwiązania niehermitowskiego problemu własnego.

$$\begin{pmatrix} \mathbf{L} & \mathbf{M} \\ \mathbf{M}^* & \mathbf{L}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_I \\ \mathbf{Y}_I \end{pmatrix} = \omega_I \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{X}_I \\ \mathbf{Y}_I \end{pmatrix}. \quad (3.65)$$

Rozmiar macierzy występujących w równaniu (3.65) wynosi  $2(n_\alpha^\sigma n_\alpha^u + n_\beta^\sigma n_\beta^u)$ , gdzie  $n_\sigma^\sigma, n_\sigma^u$  oznaczają odpowiednio liczbę orbitali zajętych i niezajętych o spinie  $\sigma = \alpha, \beta$ . Przy założeniu, że orbitale są rzeczywiste można zmniejszyć rozmiar problemu o połowę, stosując transformację unitarną. Mnoży się lewostronnie równanie (3.65) przez



$\begin{pmatrix} \mathbf{L} & \mathbf{M} \\ \mathbf{M} & \mathbf{L} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$  i wstawia równania (3.65) do prawej strony wynikowego równania macierzowego. Odjęcie dwóch równań otrzymanych w ten sposób prowadzi do:

$$(\mathbf{L} - \mathbf{M})(\mathbf{L} + \mathbf{M})(\mathbf{X}_I + \mathbf{Y}_I) = \omega_I^2(\mathbf{X}_I + \mathbf{Y}_I) . \quad (3.66)$$

Jeśli macierz  $(\mathbf{L} - \mathbf{M})$  jest dodatnio określona (tzn. posiada dodatnie wartości własne) wtedy równanie (3.66) można pomnożyć lewostronnie przez  $(\mathbf{L} - \mathbf{M})^{-\frac{1}{2}}$  co daje hermitowskie równanie własne:

$$\mathbf{\Omega} \mathbf{F}_I = \omega_I^2 \mathbf{F}_I , \quad (3.67)$$

gdzie

$$\mathbf{\Omega} = (\mathbf{L} - \mathbf{M})^{\frac{1}{2}}(\mathbf{L} + \mathbf{M})(\mathbf{L} - \mathbf{M})^{\frac{1}{2}} \quad (3.68)$$

oraz

$$\mathbf{F}_I = (\mathbf{L} - \mathbf{M})^{-\frac{1}{2}}(\mathbf{X}_I + \mathbf{Y}_I) . \quad (3.69)$$

Macierz  $\mathbf{\Omega}$  posiada elementy:

$$\Omega_{ia\sigma, jb\tau} = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ab} \delta_{ij} (\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma})^2 + 2\sqrt{\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma}} K_{a i \sigma, b j \tau} \sqrt{\epsilon_{j\sigma} - \epsilon_{b\sigma}} . \quad (3.70)$$

W przybliżeniu Tamma-Dancoffa przyjmuje się  $\mathbf{Y} = \mathbf{0}$ .

Dla przejść elektronowych oblicza się moc oscylatora, która wyznacza intensywność przejścia. Jest ona dana wzorem:

$$f_I = \frac{2}{3}(E_I - E_0)(|\langle \Psi_0 | x | \Psi_I \rangle|^2 + |\langle \Psi_0 | y | \Psi_I \rangle|^2 + |\langle \Psi_0 | z | \Psi_I \rangle|^2) . \quad (3.71)$$

W celu dokonania przypisań stanów wzbudzonych, przedstawia się je w postaci:

$$\Psi_I = \sum_{ia\sigma} c_{ia\sigma} \Psi(i \rightarrow a) + \dots , \quad (3.72)$$

gdzie wskaźnik  $i$  oznacza orbitale zajęte, a  $a$  orbitale niezajęte. W funkcji wyznacznikowej  $\Psi(i \rightarrow a)$  elektron z zajętego orbitalu  $i$  w stanie podstawowym przechodzi na niezajęty w stanie podstawowym orbital  $a$ . Funkcja falowa stanu wzbudzonego ma charakter kombinacji liniowej pojedynczo wzbudzonych konfiguracji. Współczynniki przy konfiguracjach są równe:

$$c_{ia\sigma}^I = \sqrt{\frac{\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma}}{\omega_I}} F_{ia\sigma}^I . \quad (3.73)$$

W równaniu (3.73)  $\omega_I$  jest energią stanu wzbudzonego,  $F_{ia\sigma}^I$  jest elementem wektora własnego w równaniu (3.67), a  $\epsilon_a, \epsilon_i$  są to energie odpowiednio orbitalu niezajętego i zajętego.

### 3.5 Wyznaczanie pochodnych energii

W wielu zastosowaniach potrzebne są pochodne energii względem określonych parametrów. Na przykład przy wyznaczaniu struktury molekularnej szukamy takiego położenia atomów, które daje najniższą energię układu. Nazywa się to minimalizacją energii lub równoważnie optymalizacją geometrii. Do optymalizacji geometrii potrzebne są gradienty, czyli pochodne energii po współrzędnych atomów. Opracowane są metody analitycznego obliczania pochodnych energii [105–107].

Energia w metodzie Hartree-Focka-Roothana jest wyrażona równaniem:

$$E^{HF} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\sigma\lambda} [(\chi_{\mu}^* \chi_{\nu} | \chi_{\lambda}^* \chi_{\sigma}) - \frac{1}{2} (\chi_{\mu}^* \chi_{\sigma} | \chi_{\lambda}^* \chi_{\nu})] , \quad (3.74)$$

gdzie:

$P_{\mu\nu}$  - elementy macierzy gęstości,

$h_{\mu\nu}$  - elementy macierzowe operatora jednocielektronowego,

$\chi$  - funkcje bazy.

Ponieważ orbitale molekularne spełniają warunek ortogonalności stosuje się minimalizację z ograniczeniami, z użyciem nieoznaczonych czynników Lagrange'a. Minimalizuje się funkcję:

$$L^{HF} = E^{HF} - \sum_{ij} \epsilon_{ij} (S_{ij} - \delta_{ij}) , \quad (3.75)$$

w której:

$\epsilon_{ij}$  są elementami macierzy energii,

$S_{ij}$  to elementy macierzowe macierzy całek nakładania.

Pochodną tej funkcji po współrzędnej  $\xi$  można przedstawić:

$$\frac{\delta L^{HF}}{\delta \xi} = \frac{\delta E^{HF}}{\delta \xi} - \sum_{ij} \epsilon_{ij} \frac{\delta S_{ij}}{\delta \xi} . \quad (3.76)$$

Stosując górny wskaźnik jako zapis pochodnej po współrzędnej, pochodną funkcji  $L$  można zapisać:

$$L^{\xi} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu}^{\xi} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\sigma\lambda} [(\chi_{\mu}^* \chi_{\nu} | \chi_{\lambda}^* \chi_{\sigma})^{\xi} - \frac{1}{2} (\chi_{\mu}^* \chi_{\sigma} | \chi_{\lambda}^* \chi_{\nu})^{\xi}] - \sum_{\mu\nu} \epsilon'_{\mu\nu} S_{\mu\nu}^{\xi} , \quad (3.77)$$

gdzie

$$\epsilon'_{\mu\nu} = \sum_{ij} c_{\mu i} c_{\nu j} \epsilon_{ij} . \quad (3.78)$$

Żeby wyznaczyć pochodne energii, należy obliczyć pochodne całek jedno- i dwuelektronowych po współrzędnych, to z kolei sprowadza się do obliczenia pochodnych funkcji bazy. Na przykład dla całki nakładania wyrażonej przy użyciu funkcji bazy mamy:

$$S_{\mu\nu}^{\xi} = (\chi_{\mu}^{\xi} | \chi_{\nu}) + (\chi_{\mu} | \chi_{\nu}^{\xi}) . \quad (3.79)$$

W metodzie DFT w wyrażeniu na energię zamiast pochodnej energii wymiennej stosowana jest pochodna funkcjonału wymiennie - korelacyjnego [108]:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\xi} &= \int \frac{d}{d\xi} F_{xc} d\mathbf{r} \int \frac{\partial F_{xc}}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial \xi} d\mathbf{r} + \int \frac{\partial F_{xc}}{\partial \nabla \rho} \frac{\partial \nabla \rho}{\partial \xi} d\mathbf{r} \\ &= \int \frac{\partial F_{xc}}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial \xi} d\mathbf{r} - \int \frac{d}{d\mathbf{r}} \frac{\partial F_{xc}}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial \xi} d\mathbf{r} \\ &= \int v_{xc} \frac{\partial \rho}{\partial \xi} d\mathbf{r} \\ &= \int v_{xc} \rho^{\xi} d\mathbf{r} . \end{aligned} \quad (3.80)$$

gdzie zastosowano całkowanie przez części, oraz

$$E_{xc} = \int F(\rho, \nabla \rho) d\mathbf{r} , \quad (3.81)$$

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = \frac{\partial F}{\partial \rho} - \frac{\partial F}{\partial \nabla \rho} . \quad (3.82)$$

Z kolei  $\rho^{\xi}$  można wyliczyć jako:

$$\rho^{\xi} = 4 \sum_i \sum_{\alpha\beta} \chi_{\alpha}^{\xi} \chi_{\beta} c_{\alpha i} c_{\beta i} . \quad (3.83)$$

Wyznaczenie gradientów pozwala na optymalizację geometrii.

### 3.6 Gradienty energii stanu wzbudzonego

Podobnie jak dla stanu podstawowego, można również wyznaczać gradienty energii dla stanów wzbudzonych [109–113]. Wyznaczanie gradientów energii stanów wzbudzonych cząsteczek pozwala na optymalizację geometrii stanów wzbudzonych, a tym samym badanie właściwości molekuł w stanach wzbudzonych. Energie przejść elektronowych można przedstawić jako punkty stacjonarne funkcjonału:

$$G[\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \Omega] = \langle X, Y | \Lambda | X, Y \rangle - \Omega (\langle \mathbf{X}, \mathbf{Y} | \Delta | \mathbf{X}, \mathbf{Y} \rangle - 1) . \quad (3.84)$$

$\Omega$  jest mnożnikiem nieoznaczonym Lagrange'a, a wektor  $|\mathbf{X}, \mathbf{Y}\rangle = \begin{pmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{Y} \end{pmatrix}$  ma wymiar  $2 \cdot n_o \cdot n_u$ . Macierze  $\Lambda$  i  $\Delta$  są zdefiniowane jako

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{B} & \mathbf{A} \end{pmatrix}, \quad \Delta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} . \quad (3.85)$$

Elementy macierzy **A** i **B** dane są wzorami:

$$(\mathbf{A} + \mathbf{B})_{ia\sigma,jb\tau} = (\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma})\delta_{ij}\delta_{ab}\delta_{\sigma\tau} + 2(ia\sigma|jb\tau) + 2f_{ia\sigma,jb\tau}^{xc} - c_x\delta_{\sigma\tau}[(ja\sigma|ib\sigma) + (ab\sigma|ij\sigma)], \quad (3.86)$$

$$(\mathbf{A} - \mathbf{B})_{ia\sigma,jb\tau} = (\epsilon_{a\sigma} - \epsilon_{i\sigma})\delta_{ij}\delta_{ab}\delta_{\sigma\tau} + c_x\delta_{\sigma\tau}[(ja\sigma|ib\sigma) - (ab\sigma|ij\sigma)]. \quad (3.87)$$

Całki dwuelektronowe  $(pq\sigma|rst)$  są podane w notacji Mullikena i  $f_{ia\sigma,jb\tau}^{xc}$  jest elementem macierzowym jadra wymiennie - korelacyjnego w przybliżeniu adyabatycznym:

$$f_{pq\sigma,rst}^{xc} = (pq\sigma|f_{\sigma\tau}^{xc}(r, r')|rst) = (pq\sigma|\frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta\rho_\sigma(r)\delta\rho_\tau(r')}|rst). \quad (3.88)$$

Parametr  $c_x$  pochodzi od energii wymiennej HF w funkcjonalach hybrydowych. Stosując zasadę wariacyjną dostajemy:

$$\frac{\delta G}{\delta\langle\mathbf{X}, \mathbf{Y}|} = (\mathbf{A} - \Omega\mathbf{\Delta})|\mathbf{X}, \mathbf{Y}\rangle = 0, \quad (3.89)$$

$$\frac{\delta G}{\delta\Omega} = \langle\mathbf{X}, \mathbf{Y}|\mathbf{\Delta}|\mathbf{X}, \mathbf{Y}\rangle - 1 = 0. \quad (3.90)$$

Równanie (3.89) jest równaniem własnym z którego otrzymuje się energię wzbudzenia elektronowego w metodzie TDDFT przy ograniczeniu (3.90). Pochodna po zmiennej  $\xi$  energii wzbudzenia przyjmuje postać:

$$\Omega^\xi = G^\xi[\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \Omega] = \langle\mathbf{X}, \mathbf{Y}|\mathbf{A}^\xi|\mathbf{X}, \mathbf{Y}\rangle. \quad (3.91)$$

Orbitale molekularne Kohna - Shama są kombinacją liniową zadanych funkcji bazy;

$$\phi_{p\sigma} = \sum_{\mu} c_{\mu p}\chi_{\mu}. \quad (3.92)$$

Definiuje się pomocniczy funkcjonal:

$$L[\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \Omega, \mathbf{C}, \mathbf{Z}, \mathbf{W}] = G[\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \Omega] + \sum_{ia\sigma} Z_{ia\sigma}F_{ia\sigma} - \sum_{pq\sigma, p \leq q} W_{pq\sigma}(S_{pq\sigma} - \delta_{pq}). \quad (3.93)$$

We wzorze (3.93) macierz **S** jest macierzą całek nakładania, **C** jest to macierz współczynników orbitalnych, **Z** i **W** są nieoznaczonymi mnożnikami Lagrange'a.  $F_{pq\sigma}$  są elementami macierzowymi operatora Kohna-Shama:

$$F_{pq\sigma} = h_{pq\sigma} + \sum_{i\tau} [(pq\sigma|ii\tau) - c_x\delta_{\sigma\tau}(pi\sigma|i\tau q\sigma)] + v_{xc}^{pq\sigma}, \quad (3.94)$$

gdzie  $h$  jest operatorem jednoelektronowym, a  $v_{xc}^{pq\sigma}$  są elementami macierzowymi potencjału wymiennie - korelacyjnego:

$$v_{xc}^\sigma = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho_\sigma(\mathbf{r})}. \quad (3.95)$$

Elementy diagonalne operatora Kohna - Shama,  $F_{pp\sigma}$  są energiami orbitalnymi  $\epsilon_{p\sigma}$ . Funkcjonał (3.93) jest stacjonarny ze względu na wszystkie parametry, tzn. pochodne względem tych parametrów są równe zero:

$$\frac{\partial L}{\partial Z_{ia\sigma}} = F_{ia\sigma} = 0, \quad (3.96)$$

$$\frac{\partial L}{\partial W_{pq\sigma}} = S_{pq\sigma} - \delta_{pq} = 0. \quad (3.97)$$

Warunek (3.96) zapewnia, że orbitale są rozwiązaniami równań Kohna - Shama, a (3.97), że są ortogonalne. Współczynniki  $\mathbf{Z}$  i  $\mathbf{W}$  są wyznaczane z warunku:

$$\frac{\partial L}{\partial C_{\mu p\sigma}} = 0. \quad (3.98)$$

Parametry  $\mathbf{X}$ ,  $\mathbf{Y}$ ,  $\Omega$ ,  $\mathbf{C}$ ,  $\mathbf{Z}$  i  $\mathbf{W}$  są wyznaczane z warunków stacjonarnych i pochodne energii wzbudzenia są dane jako:

$$\Omega^\xi = L^\xi[\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \Omega, \mathbf{C}, \mathbf{Z}, \mathbf{W}] = G^\xi[\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \Omega] + \sum_{ia\sigma} Z_{ia\sigma} F_{ia\sigma}^\xi - \sum_{pq\sigma, p \leq q} W_{pq\sigma} S_{pq\sigma}^\xi. \quad (3.99)$$

Współczynniki orbitali molekularnych w (3.99) mają wartość stałą wynikającą z warunków stacjonarnych. Wkład od funkcjonału  $G$  ma postać:

$$\begin{aligned} G^\xi[\mathbf{X}, \mathbf{Y}, \Omega] &= \langle \mathbf{X}, \mathbf{Y} | \mathbf{A}^\xi | \mathbf{X}, \mathbf{Y} \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ia\sigma, jb\tau} [(\mathbf{A} + \mathbf{B})_{ia\sigma, jb\tau}^\xi (\mathbf{X} + \mathbf{Y})_{ia\sigma} (\mathbf{X} + \mathbf{Y})_{jb\tau} \\ &\quad + (\mathbf{A} - \mathbf{B})_{ia\sigma, jb\tau}^\xi (\mathbf{X} - \mathbf{Y})_{ia\sigma} (\mathbf{X} - \mathbf{Y})_{jb\tau}]. \end{aligned} \quad (3.100)$$

Po wyznaczeniu  $\mathbf{Z}$  i  $\mathbf{W}$  i przekształceniach algebraicznych oblicza się jedno- i dwuelektronowe macierze gęstości różnicowych  $\mathbf{P}$ ,  $\mathbf{\Gamma}$ . Pochodne energii po parametrach  $\xi$  mają postać:

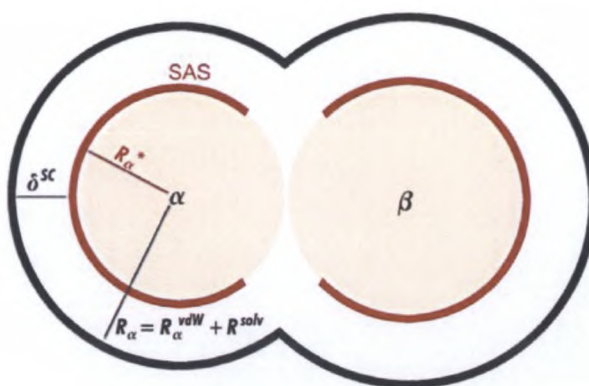
$$\begin{aligned} \Omega^\xi &= \sum_{\mu\nu\sigma} h_{\mu\nu}^\xi P_{\mu\nu\sigma} - \sum_{\mu\nu\sigma} S_{\mu\nu\sigma}^\xi W_{\mu\nu\sigma} + \sum_{\mu\nu\sigma} v_{\mu\nu\sigma}^{xc(\xi)} P_{\mu\nu\sigma} \\ &\quad + \sum_{\mu\nu\kappa\lambda\sigma\tau} (\mu\nu|\kappa\lambda)^\xi \Gamma_{\mu\nu\sigma\kappa\lambda\tau} \\ &\quad + \sum_{\mu\nu\kappa\lambda\sigma\tau} f_{\mu\nu\sigma\kappa\lambda\tau}^{xc(\xi)} (\mathbf{X} + \mathbf{Y})_{\mu\nu\sigma} (\mathbf{X} + \mathbf{Y})_{\kappa\lambda\tau}, \end{aligned} \quad (3.101)$$

gdzie elementy macierzowe są przetransformowane do funkcji bazy:

$$V_{\mu\nu\sigma} = \sum_{pq} c_{\mu p\sigma} V_{pq\sigma} c_{\nu p\sigma}. \quad (3.102)$$

### 3.7 Model rozpuszczalnikowy COSMO

COSMO (Conductor-like Screening Model) [114] podobnie jak PCM [115, 116], to model pozwalający na obliczanie oddziaływania elektrostatycznego cząsteczki w roztworze. W modelu obecność rozpuszczalnika jest przybliżana jako kontinuum o stałej przenikalności dielektrycznej  $\epsilon$ , otaczające solwatowaną molekułę na zewnątrz tak zwanej wnęki molekularnej. W konstrukcji wnęki molekularnej definiuje się powierzchnię dostępną dla rozpuszczalnika SAS (Solvent Accessible Surface). Schemat konstrukcji takiej powierzchni przedstawiony jest na Rysunku 3.1.



Rysunek 3.1: Konstrukcja powierzchni SAS w modelu COSMO, linia czarna ogranicza powierzchnię dostępną dla rozpuszczalnika, linia czerwona ogranicza powierzchnię dostępną dla ładunków rozpuszczalnika

W omawianym modelu, powierzchnia molekuły jest konstruowana jako suma nakładania się sfer o promieniu Van der Waalsa  $R_{\alpha}^{vdW}$ , każdego z atomów wchodzących w skład solwatowanej molekuły. Zakłada się, że obecność molekuł rozpuszczalnika jest modelowana przez kulistą powierzchnię o promieniu  $R^{solv}$  centrowaną na poszczególnych atomach. Powierzchnia wnęki wokół solwatowanej molekuły jest więc określona przez sumę promieni  $R_{\alpha} = R_{\alpha}^{vdW} + R^{solv}$  wokół każdego atomu. Zakłada się również, że efektywne ładunki ekranujące są rozmieszczone w odległości  $\delta^{SC}$  (SC - screening charges) od powierzchni wnęki a minimalna odległość od atomu wynosi  $R_{\alpha}^* = R_{\alpha} - \delta^{SC}$ . Promień sfery  $R_{\alpha}^*$  definiuje powierzchnię SAS. Wartość  $\delta^{SC}$  zwykle przyjmowana jest jako 0.5 Å. Lepsze dopasowanie tej wartości dla danego rozpuszczalnika osiągalne jest tylko na drodze empirycznej.

Rozkład ładunku na powierzchni solwatowanej molekuły podobnie jak w innych modelach CSM (Continuum Solvation Model), w których cząsteczki rozpuszczalnika traktowane są jako ośrodek ciągły, powoduje polaryzację dielektrycznego otoczenia. Reakcja otoczenia rozpuszczalnikowego opisana jest przez tworzenie ładunków ekranujących na powierzchni

wnęki molekularnej. W modelu COSMO nakłada się prosty warunek brzegowy zanikania potencjału elektrostatycznego dla przewodnika

$$\Phi = 0, \quad (3.103)$$

co odpowiada sytuacji elektrostatycznie idealnego rozpuszczalnika z  $\varepsilon = \infty$ . Tym samym w idealnym rozpuszczalniku potencjał na powierzchni wnęki dielektrycznej powinien zanikać. Wektor  $\Phi$  całkowitego potencjału na segmentach powierzchni wnęki jest sumą potencjału pochodzącego od solwatowanej molekuly i wektora ładunków ekranujących  $\mathbf{q}$ :

$$\Phi = \Phi^{\text{Mol}} + \mathbf{A}\mathbf{q} = 0, \quad (3.104)$$

gdzie  $\mathbf{A}$  jest kulombowską macierzą oddziaływań ładunków ekranujących. W przypadku roztworu idealnego warunek brzegowy 3.103 pozwala na zdefiniowanie ładunków ekranujących w następującej postaci:

$$\mathbf{q} = -\mathbf{A}^{-1}\Phi^{\text{Mol}}. \quad (3.105)$$

Biorąc pod uwagę skończoną przenikalność elektryczną rzeczywistego rozpuszczalnika, wartość ładunków ekranujących jest obniżana poprzez przeskalowanie funkcją  $f(\varepsilon)$ :

$$\mathbf{q}^* = f(\varepsilon)\mathbf{q}, \quad (3.106)$$

gdzie

$$f(\varepsilon) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + x}, \quad (3.107)$$

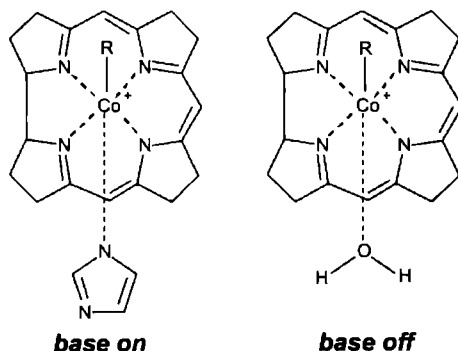
a czynnik  $x$  może przyjmować wartości z zakresu  $0 \leq x \leq 2$ . Zwykle wartość czynnika  $x$  w modelu COSMO przyjmuje się jako 0.5. Swobodna energia elektrostatyczna uzyskana w procesie solwatacji jest połową energii oddziaływania molekula - rozpuszczalnik:

$$E_{\text{diel}} = \Delta E = \frac{1}{2}f(\varepsilon)\mathbf{q}^\dagger\Phi^{\text{Mol}}. \quad (3.108)$$

Całkowita energia swobodna solwatowanej molekuly jest sumą energii izolowanego układu wyznaczoną przy zastosowaniu funkcji falowej uwzględniającej obecność ciągłego ośrodka dielektrycznego i swobodnej energii elektrostatycznej  $E_{\text{diel}}$ . W metodach kwantowochemicznych, w których stosuje się procedurę iteracyjną poszukiwania rozwiązań zagadnienia własnego dla energii, ładunki ekranujące są obliczane w każdej iteracji, a potencjał wynikający z obecności tych ładunków jest włączany do Hamiltonianu. Postępowanie takie zapewnia wariacyjną optymalizację zarówno ładunków ekranujących jak i orbitali molekularnych, których postać będzie uwzględniać obecność polarnego kontinuum. Tak wyznaczone orbitale molekularne oraz ładunki ekranujące pozwalają również na obliczanie gradientów energii.

### 3.8 Metodyka obliczeń

Przedstawione w niniejszej pracy wyniki obliczeń otrzymano przy zastosowaniu metod DFT i TDDFT. Obliczenia jednolicie wykonano z użyciem gradientowego, wymiennie - korelacyjnego funkcjonału BP86 (Becke-Perdew 86) [77, 86] oraz bazy funkcyjnej TZVPP [117, 118] dla atomów Co, N, C, O i TZVP [117] dla atomu wodoru. Zastosowana w obliczeniach baza jest skonstruktowana następująco: (17s11p6d1f)/[6s4p3d1f] dla Co, (11s6p2d1f)/[5s3p2d1f] dla N,C,O i (5s1p)/[3s1p] dla H. Na poziomie użytych metod zastosowano wariant obliczeniowy RI-DFT z aproksymacją RI-J [113, 119–121] wraz z odpowiednią komplementarną bazą (Auxiliary basis sets) stosowaną do obliczania wkładów kulombowskich (Coulomb fitting) [122]. W celu uwzględnienia oddziaływania badanych struktur ze środowiskiem rozpuszczalnika, wszystkie obliczenia przeprowadzono stosując ciągły model rozpuszczalnikowy COSMO [114] z wodą jako rozpuszczalnikiem. Obliczenia wykonano z zastosowaniem programów TURBOMOLE [123] i GAUSSIAN 09 [124]. Pełne struktury badanych kobalamin, a mianowicie cyjano- (CNCbl), metylo- (McCbl) i adenozylokobalaminy (AdoCbl) w obliczeniach zastąpione zostały strukturami modelowymi, które oznaczono odpowiednio jako: Im-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-CN<sup>+</sup>, Im-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-Me<sup>+</sup> i Im-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-Ado<sup>+</sup>. W zastosowanych strukturach modelowych, łańcuchy boczne pierścienia korynowego zastąpiono atomami wodoru, a ligand aksjalny - dimetylobenzoimidazol (DMB) zastąpiony został imidazolem (Im) (Rysunek 3.2). Obliczenia DFT pokazują, że zastosowanie takiego modelu strukturalnego



Rysunek 3.2: Zastosowana w obliczeniach struktura modelowa kobalamin, R=CN: Im-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-CN<sup>+</sup>(CNCbl), R=CH<sub>3</sub>: Im-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-Me<sup>+</sup>(McCbl), R=Ado: Im-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-Ado<sup>+</sup>(AdoCbl) oraz dla ligandów aksjalnych R=CH<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O: H<sub>2</sub>O-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-Me<sup>+</sup>( forma *base off* McCbl)

pozwala na poprawne odtworzenie własności wiązania aksjalnego Co-C [125]. Ponieważ model strukturalny nie zawiera jednujemnej grupy fosforanowej, obecnej w pełnej strukturze kobalaminy, całkowity ładunek struktury modelowej przyjęto jako jednododatni.



Geometrie kompleksów i struktury produktów procesu fotolizy były optymalizowane dla stanu podstawowego  $S_0$  oraz najniższego, wzbudzonego stanu singletowego  $S_1$  i trypletowego  $T_1$ . Do optymalizacji geometrii stanu singletowego  $S_1$  użyto metody TDDFT, a procedurę obliczeniową przeprowadzano dla pięciu stanów wzbudzonych. Dla stanu  $T_1$  optymalizacje geometrii wykonano nieograniczona spinowo metodą DFT (UDFT). W przypadku molekuł będących produktami fotolizy, których struktury elektronowe odpowiadają stanom dubletowym, do optymalizacji geometrii w stanach  $S_0$  i  $S_1$  używano odpowiednio metody UDFT i U-TDDFT.

Widma elektronowe badanych kobalamin wyznaczono przy użyciu metody TDDFT dla zoptymalizowanych geometrii modeli CNCbl, MeCbl i AdoCbl w stanie  $S_0$ . Obliczono energie przejść elektronowych do zakresu widma o długości fali  $\sim 230$  nm ( $\sim 5.39$  eV), co w przybliżeniu odpowiada położeniu wysokoenergetycznej granicy pasma  $\delta$  w widnie eksperymentalnym kobalamin. W podanym zakresie wyznaczono energie odpowiednio 60 singletowych stanów wzbudzonych w przypadku CNCbl i MeCbl oraz 110 stanów dla AdoCbl.

Krzywe energii potencjalnej względem długości wiązania aksjalnego Co- $C_R$  ( $R=CN$ , Me, Ado) dla stanu podstawowego  $S_0$  i  $S_1$  wyznaczono zamrażając odległość Co- $C_R$ , a następnie relaksowano geometrię, reoptymalizując pozostałe parametry geometryczne. Do wyznaczenia powierzchni energii potencjalnej (PES, Potential Energy Surface) jako funkcji długości wiązań aksjalnych dla stanu singletowego  $S_1$  badanych kobalamin, stosowano podobną procedurę jak w przypadku wyznaczania krzywych energii potencjalnej względem długości wiązania Co- $C_R$ . Zmieniano i zamrażano odległości Co- $C_R$  i Co- $N_{Im}$ , a następnie reoptymalizowano w stanie wzbudzonym pozostałe parametry geometryczne.

Punkty przecięcia powierzchni PES dla zoptymalizowanej geometrii stanu wzbudzonego  $S_1$  z odpowiadającą jej powierzchnią stanu podstawowego  $S_0$  (IC  $S_1/S_0$ ), otrzymano stosując prostą metodę interpolacji. Siatki punktów, położone odpowiednio na powierzchni stanów  $S_1$  i  $S_0$  interpolowano do punktów przecięcia. Punkty na powierzchni PES wyznaczano przy użyciu metody TDDFT, optymalizując geometrię stanu wzbudzonego względem wybranych współrzędnych (tzw. współrzędnych aktywnych, które prowadzą do energetycznie efektywnego przecięcia  $S_1/S_0$ ). Wybrane współrzędne aktywne zamrażano, a energie w kolejnych punktach wyznaczano zmieniając ich wartość z określonym krokiem i reoptymalizując pozostałe współrzędne. Jeżeli współrzędną aktywną była długość wiązania stosowano krok  $0.05$  Å, natomiast w przypadku kąta walencyjnego stosowano zmienną wartość w zakresie od  $5^\circ$  do  $1^\circ$  w zależności od położenia punktu na powierzchni PES. Wartości kąta walencyjnego zmieniano o  $1^\circ$  w otoczeniu

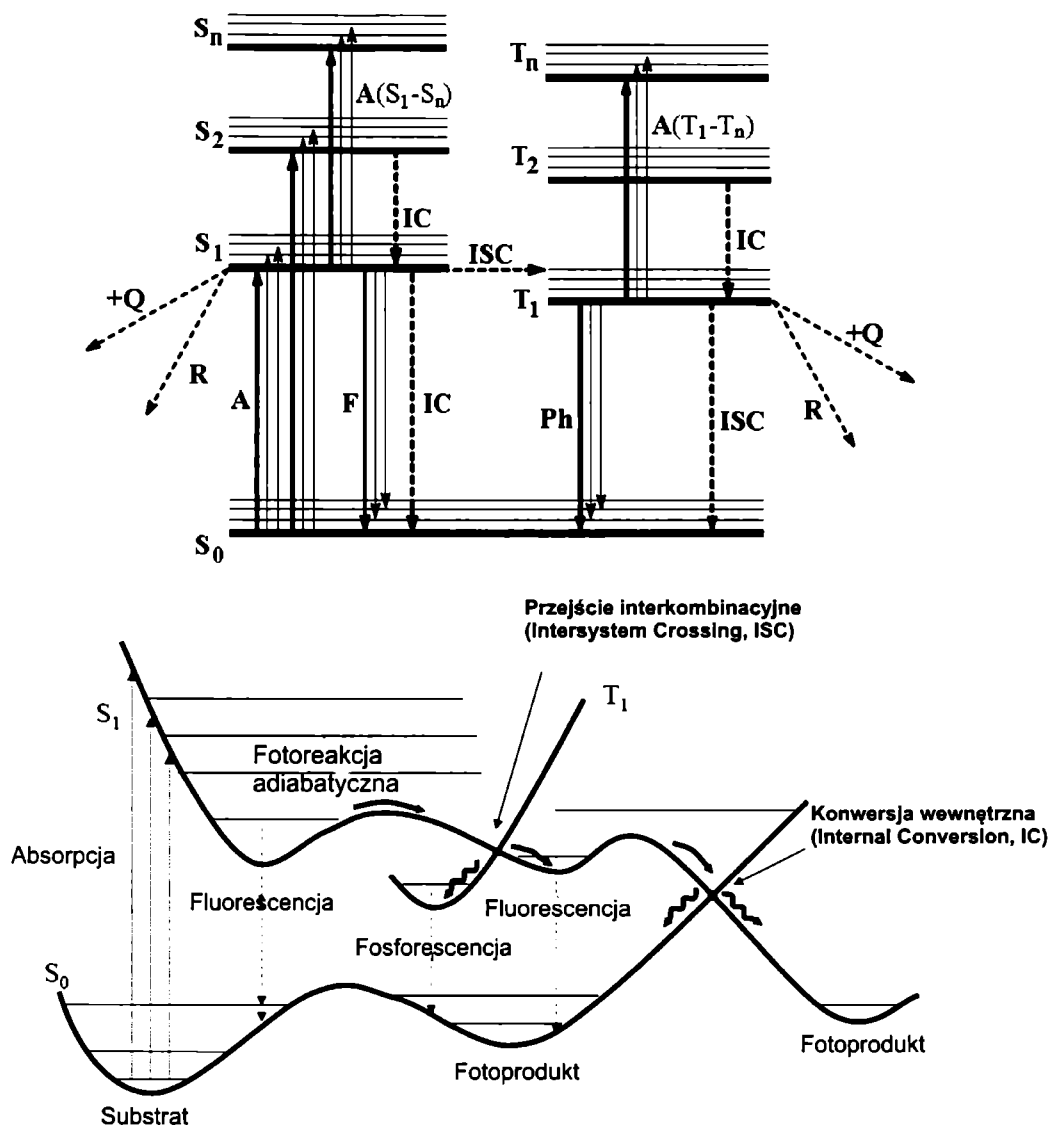
punktu przecięcia  $S_1/S_0$ . Procedure zmiany współrzędnych i relaksacje geometrii dla stanu wzbudzonego  $S_1$  prowadzono do momentu, kiedy w określonym punkcie na powierzchni stanu  $S_1$  funkcja falowa osiągała niestabilność.

## Rozdział 4

# Własności fotochemiczne cząsteczek

Wzbudzona kwantem energii cząsteczka może w różny sposób pozbyć się jej nadmiaru i powrócić do stanu podstawowego (procesy fotofizyczne) lub ulec przemianie chemicznej (procesy fotochemiczne). Przedstawiony na Rysunku 4.1 diagram Jabłońskiego ilustruje drogi powrotu cząsteczki ze stanów wzbudzonych do stanu podstawowego. Zaznaczono na nim kilka pierwszych z sekwencji stanów singletowych oraz trypletowych i wskazano procesy promieniste, to znaczy fluorescencję i fosforescencję, w których przejście do stanu podstawowego odbywa się z emisją promieniowania, a ponadto wiele procesów bezpromienistych (konwersja wewnętrzna - IC, przejście interkombinacyjne - ISC), w których energia wzbudzenia elektronowego jest przekazywana na inne stopnie swobody cząsteczki (energia oscylacji czy rotacji).

Po pochłonięciu kwantu energii następuje przejście do elektronowego stanu wzbudzonego na drodze przejścia wertykalnego (Rysunek 4.1, dolny panel). Przejście to zachodzi pomiędzy różnymi poziomami oscylacyjnymi lub rotacyjno - oscylacyjnymi. Zgodnie z zasadą Francka-Condon (FC) przejścia elektronowe są na tyle szybkie, że w czasie tym jądra atomowe nie zmieniają położenia. Czas życia stanów wzbudzonych jest krótki, ale wystarczający by po wzbudzeniu wertykalnym nastąpiła relaksacja geometrii i przejście do równowagowego położenia jąder w minimum energii stanu wzbudzonego. Nadmiar energii będący wynikiem wzbudzenia elektronowego albo zostaje wypromieniowany (fluorescencja, fosforescencja) albo wydzielony w postaci energii cieplnej (przejścia bezpromieniste). Zjawisko fluorescencji występuje wówczas gdy wypromienianie fali światła związane jest z przejściem elektronu z wyżej energetycznego stanu singletowego na niższy. Zazwyczaj fluorescencja następuje z najniższego stanu wzbudzonego  $S_1 \rightarrow S_0$  (reguła Kasha'y). Nawet jeśli wertykalan wzbudzenie elektronowe następuje do stanu wyższego, na drodze przejść bezpromienistych cząsteczka przechodzi do stanu  $S_1$ . Od reguły tej są oczywiście wyjątki, gdzie zjawisko fluorescencji może zachodzić z wyższego stanu elektronowego, na przykład  $S_2 \rightarrow S_0$ . Przy emisji fotonu obowiązuje także zasada



Rysunek 4.1: Diagram Jabłońskiego oraz schemat przecinania się powierzchni energii potencjalnej (PES) najniższych stanów wzbudzonych i stanu podstawowego. Na rysunku A, F, Ph, IC, ISC, R, +Q oznaczają odpowiednio: absorpcję, fluorescencję, fosforescencję, konwersję wewnętrzną, przejście interkombinacyjne, reakcję fotochemiczną, wygaszanie;  $S_0$  - stan podstawowy;  $S_1, S_2 \dots S_n$  - wzbudzone stany singletowe,  $T_1$  i  $T_2 \dots T_n$  - stany trypletowe

Francka-Condon. Przejście elektronowe pomiędzy stanem wzbudzonym i stanem podstawowym zachodzi przy zachowaniu geometrii stanu wzbudzonego, a relaksacja geometrii i powrót do minimum energii stanu podstawowego następuje dopiero po przejściu elektronowym. Jeżeli wzbudzone stany elektronowe (singletowe i trypletowe) mają bliską energię, ich powierzchnie energii potencjalnej mogą się przecinać. Jeżeli bariera energetyczna związana z przecięciem stanów jest mała to w wyniku drgań oscylacyjnych możliwe jest jej pokonanie i obniżenie energii poprzez przejście do niższego stanu elektronowego. Przecięcie stanów o tej samej multipletowości (singlet  $\rightarrow$  singlet) określane jest jako konwersja wewnętrzna (IC, Internal Conversion). W przypadku przecięcia stanów o różnej

multipletości (singlet  $\rightarrow$  tryplet) mówimy o przejściu interkombinacyjnym (ISC, Inter-system Crossing). Proces bezpromienistego przejścia międzysystemowego jest w zasadzie wzbroniony ze względu na różną multipletość stanów wyjściowego i końcowego, jednakże dzięki sprzężeniu spinowo - orbitalnemu prawdopodobieństwo tych przejść może być większe od zera. Energia sprzężenia zależy od wzajemnych zaburzeń, czyli mówiąc inaczej "mieszania się" funkcji falowych, opisujących stany trypletowy i singletowy, a w związku z tym także od różnicy ich energii. Przejścia interkombinacyjne zachodzą szczególnie łatwo w związkach zawierających atomy metali 2-go i 3-go okresu przejściowego.

Emisja fotonu i przejście z elektronowego stanu trypletowego do stanu podstawowego  $T_1 \rightarrow S_0$  nosi nazwę fosforescencji. Proces ten zachodzi na ogół z najniższego stanu trypletowego  $T_1$ , jednak wiele kompleksów metali przejściowych wykazuje też podwójną fosforescencję, gdzie drugie pasmo emisji pochodzi z wyższego stanu wzbudzonego.

Zmiana geometrii cząsteczki, będąca wynikiem drgań oscylacyjnych może również prowadzić do pokonania bariery energetycznej na ścieżce reakcji fotochemicznej, obniżając energię układu z utworzeniem określonych fotoproduktów. Fotoprodukt w stanie wzbudzonym, na drodze bezpromienistego rozpraszania energii może przejść do stanu podstawowego. Na ścieżce reakcji fotochemicznej, zanim układ osiągnie stan końcowy fotoreakcji, możliwe jest też przecięcie powierzchni energii potencjalnej z powierzchnią stanu podstawowego substratu. Taka konwersja wewnętrzna na ścieżce reakcji fotochemicznej prowadzi do odtworzenia substratu w stanie podstawowym lub może prowadzić do utworzenia fotoproduktu, w którym nastąpiło przegrupowanie wewnątrzcząsteczkowe (na przykład powstanie fotoizomeru).

## Rozdział 5

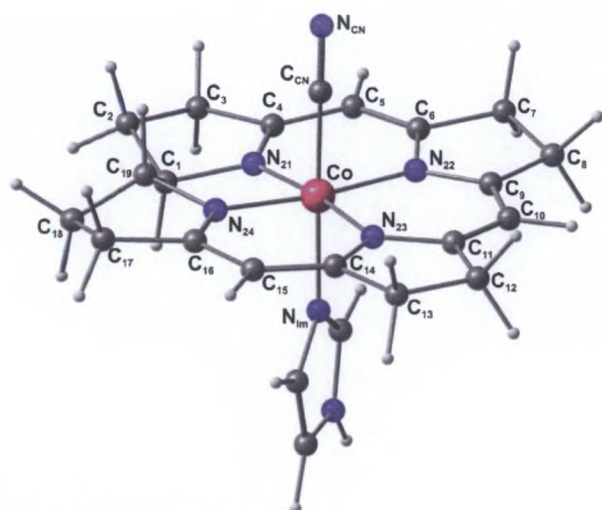
# Geometria wiązań aksjalnych w kobalaminach

Na Rysunku 5.1 przedstawiono zoptymalizowane struktury geometryczne badanych kobalamin (CNCbl, MeCbl, AdoCbl) w stanie podstawowym  $S_0$ . W Tablicach 5.1, 5.2 i 5.3 zestawiono wartości wybranych, zoptymalizowanych parametrów geometrycznych oraz zamieszczono odpowiadające im wartości eksperymentalne.

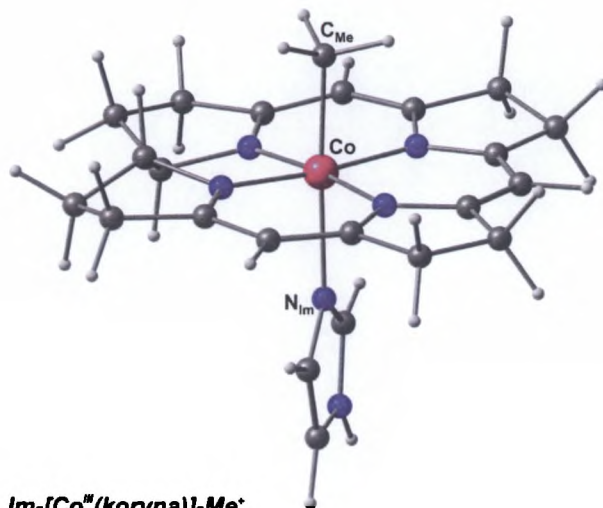
Obliczone długości wiązania aksjalnego  $\text{Co-C}_R$  ( $R=\text{CN}$ , Me, Ado) dla stanu podstawowego  $S_0$  badanych kobalamin, są bliskie wartościom eksperymentalnym. Maksymalna różnica pomiędzy wartością obliczoną a daną eksperymentalną wynosi około 0.018 Å w przypadku adenozylokobalaminy. Dla drugiego wiązania aksjalnego  $\text{Co-N}_{Im}$ , różnica ta jest nieco większa i wynosi maksymalnie 0.082 Å w przypadku metylokobalaminy. Analogiczne porównanie z danymi doświadczalnymi dla zoptymalizowanych geometrii *pełnych* struktur CNCbl, MeCbl i AdoCbl przy użyciu bazy funkcyjnej 6-31G(d), ujawnia nieco większe różnice w długościach wiązań aksjalnych, które maksymalnie wynoszą: 0.034 Å dla wiązania  $\text{Co-C}_{CN}$  w cyjanokobalaminie oraz 0.154 Å dla wiązania  $\text{Co-N}_{DMB}$  w metylo- i adenozylokobalaminie. Dla wszystkich *pełnych* struktur kobalamin zoptymalizowana długość wiązania  $\text{Co-N}_{DMB}$  jest większa niż wartość eksperymentalna.

Porównując obliczone długości wiązań aksjalnych  $\text{Co-C}_R$  dla *pełnej* i *modelowej* struktury kobalamin można stwierdzić, że różnice w długości tych wiązań są niewielkie i wynoszą  $\sim 0.001 - 0.010$  Å. Podobne porównanie dla wiązań z ligandem aksjalnym w pozycji *trans* do R, czyli odpowiednio  $\text{Co-N}_{DMB}$  dla *pełnych* struktur i  $\text{Co-N}_{Im}$  dla struktur *modelowych* ujawnia, że różnica w obliczonych długościach wiązań  $\text{Co-N}$  jest większa. Wynosi ona od około 0.07 Å do około 0.2 Å, odpowiednio w przypadku cyjanokobalaminy i adenozylokobalaminy.

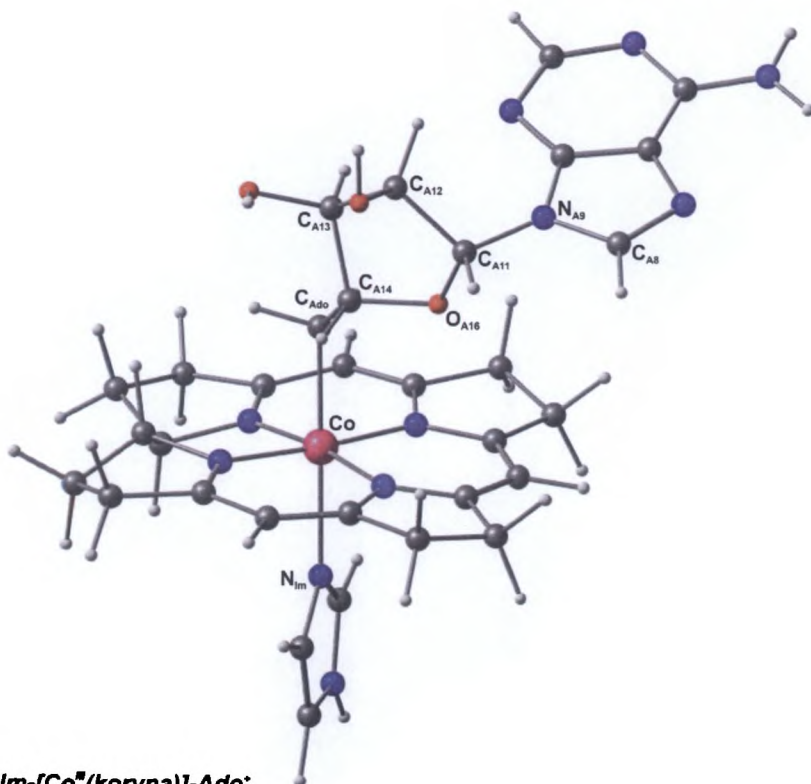
Podobny efekt wydłużenia zoptymalizowanego wiązania aksjalnego  $\text{Co-N}$ , jest również obserwowany jeżeli w strukturze *modelowej* CNCbl imidazol zastąpiony zostanie ligandem



***Im-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-CN<sup>+</sup>***



***Im-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-Me<sup>+</sup>***



***Im-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-Ado<sup>+</sup>***

Rysunek 5.1: Zoptymalizowane geometrie kobalaminy w stanie podstawowym  $S_0$  :  $\text{Im-[Co}^{\text{III}}(\text{koryna})\text{]-CN}^+$  (CNCbl),  $\text{Im-[Co}^{\text{III}}(\text{koryna})\text{]-Me}^+$  (MeCbl),  $\text{Im-[Co}^{\text{III}}(\text{koryna})\text{]-Ado}^+$  (AdoCbl)

Tablica 5.1: Wybrane, zoptymalizowane parametry geometryczne  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-CN}^+$ , w stanie podstawowym  $S_0$  i stanie wzbudzonym  $S_1$ . Wyniki obliczeń metoda DFT/BP86 w bazie funkcyjnej TZVPP z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO/ $\text{H}_2\text{O}$

Parametr	$S_0$	$S_0^a$	Dośw. <sup>b</sup>	Dośw. <sup>c</sup>	$S_{1(C)}^d$	$S_{1(B)}^d$
r [Å]						
Co- $C_{CN}$	1.857	1.848	2.02	1.882	2.216	1.900
C- $N_{Im}(\text{N}_{DMB})$	2.054	2.127	2.07	2.054	2.275	2.096
Co- $N_{21}$	1.894	1.899	1.86	1.920	1.884	2.006
Co- $N_{22}$	1.947	1.964	1.90	1.944	1.949	1.916
Co- $N_{23}$	1.947	1.951	1.91	1.966	1.950	2.057
Co- $N_{24}$	1.892	1.908	1.95	1.900	1.874	1.866
$C_{CN}$ - $N_{CN}$	1.172	1.172	0.98	1.148	1.175	1.175
Kąt walencyjny						
$C_{CN}$ -Co- $N_{Im}(\text{N}_{DMB})$	178.6	178.5		178.1	177.1	177.9
Co- $C_{CN}$ - $N_{CN}$	179.6	178.7		177.4	170.4	178.8
$N_{21}$ -Co- $C_{CN}$	92.1	90.3	89	88.9	91.9	92.3
$N_{22}$ -Co- $C_{CN}$	88.1	87.1	87	88.0	87.5	87.5
$N_{23}$ -Co- $C_{CN}$	90.8	90.1	90	90.3	92.3	93.3
$N_{24}$ -Co- $C_{CN}$	88.6	87.2	87	89.2	88.8	88.8
$N_{21}$ -Co- $N_{Im}(\text{N}_{DMB})$	88.6	90.8	94	90.0	88.3	87.3
$N_{22}$ -Co- $N_{Im}(\text{N}_{DMB})$	90.7	91.9	90	90.5	89.9	90.4
$N_{23}$ -Co- $N_{Im}(\text{N}_{DMB})$	88.6	88.9	88	91.0	87.8	87.3
$N_{24}$ -Co- $N_{Im}(\text{N}_{DMB})$	92.7	93.9	97	92.1	93.8	93.2
$N_{21}$ -Co- $N_{22}$	91.4	90.6	91.5	90.8	91.3	92.2
$N_{22}$ -Co- $N_{23}$	95.1	96.3	94.1	96.1	94.9	94.5
$N_{23}$ -Co- $N_{24}$	91.5	89.8	94	89.8	91.2	91.1
$N_{24}$ -Co- $N_{21}$	82.1	83.2	80.5	83.2	82.8	82.5
Co- $N_{21}$ - $C_1$	116.6	117.2	116	117.5	116.4	115.7
Co- $N_{22}$ - $C_9$	124.1	121.9	123	123.0	124.8	125.1
Co- $N_{23}$ - $C_{11}$	124.0	123.2	124	122.1	124.5	123.4
Co- $N_{24}$ - $C_{19}$	116.4	113.6	115	115.4	116.6	116.5
Kąt dwuścienny						
$N_{21}$ - $N_{22}$ - $N_{23}$ -Co	-1.9	0.0		0.8	-2.7	-3.8
$N_{21}$ - $N_{22}$ - $N_{23}$ - $N_{24}$	-4.1	-4.1		-1.2	-5.1	-6.1
Co- $N_{22}$ - $C_9$ - $C_{10}$	1.4	-2.2		-10.4	2.2	1.1
Co- $N_{22}$ - $C_6$ - $C_5$	-6.9	-7.9		-8.0	-5.6	-5.1
Co- $N_{23}$ - $C_{14}$ - $C_{15}$	-0.6	-4.0		-1.2	-5.2	-8.1
Co- $N_{21}$ - $C_1$ - $C_{19}$	33.1	30.1		27.6	32.4	20.8
$N_{21}$ - $C_1$ - $C_{19}$ - $N_{24}$	-39.2	-40.8		-35.1	-37.7	-32.4
$N_{21}$ -Co- $N_{24}$ - $C_{19}$	-13.0	-17.4		-12.9	-11.7	-17.4
$C_1$ - $C_2$ - $C_3$ - $C_4$	-24.4	-30.5		-35.0	-24.6	-18.5
$C_6$ - $C_7$ - $C_8$ - $C_9$	-7.5	-14.5		-30.2	-4.2	-6.8
$C_{11}$ - $C_{12}$ - $C_{13}$ - $C_{14}$	-0.3	-22.9		-31.2	-4.0	-1.6
$C_{16}$ - $C_{17}$ - $C_{18}$ - $C_{19}$	-26.1	-32.6		-29.5	-24.5	-25.0

<sup>a)</sup> Zoptymalizowane parametry geometryczne dla pełnej struktury witaminy  $B_{12}$ . Wyniki z obliczeń metoda DFT/BP86 w bazie funkcyjnej 6-31G(d) z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO/ $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>b)</sup> Odnosnik [126].

<sup>c)</sup> Odnosnik [127].

<sup>d)</sup> Zoptymalizowane parametry geometryczne dla stanu wzbudzonego  $S_1$   $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-CN}^+$  dla dwóch różnych minimów (B) i (C) na powierzchni PES; dla minimum (B) odległość Co- $C_{CN}$  była zamrożona.



Tablica 5.2: Wybrane, zoptymalizowane parametry geometryczne  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$ , w stanie podstawowym  $S_0$  i stanie wzbudzonym  $S_1$ . Wyniki obliczeń metoda DFT/BP86 w bazie funkcyjnej TZVPP z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO/ $\text{H}_2\text{O}$

Parametr	$S_0$	$S_0^a$	Dośw. <sup>b,d</sup>	Dośw. <sup>c,e</sup>	$S_1^f$
r [Å]					
Co- $C_{Me}$	1.986	1.981	1.972	1.979	2.006
C- $N_{Im}(\text{N}_{DMB})$	2.175	2.317	2.093	2.163	2.055
Co- $N_{21}$	1.881	1.883	1.905	1.877	1.880
Co- $N_{22}$	1.938	1.947	1.900	1.921	1.975
Co- $N_{23}$	1.937	1.933	1.923	1.918	1.979
Co- $N_{24}$	1.878	1.890	1.863	1.874	1.879
Kąt walencyjny					
$C_{Me}\text{-Co-}N_{Im}(\text{N}_{DMB})$	177.3	175.8	173.4	174.6	164.6
$N_{21}\text{-Co-}C_{Me}$	92.9	92.7	92.7	92.9	98.4
$N_{22}\text{-Co-}C_{Me}$	87.1	85.6	87.4	86.8	82.8
$N_{23}\text{-Co-}C_{Me}$	90.1	89.1	90.5	89.5	83.2
$N_{24}\text{-Co-}C_{Me}$	89.7	89.2	89.8	88.8	93.3
$N_{21}\text{-Co-}N_{Im}(\text{N}_{DMB})$	88.6	90.2	90.7	91.8	93.9
$N_{22}\text{-Co-}N_{Im}(\text{N}_{DMB})$	90.6	91.3	87.0	90.5	87.7
$N_{23}\text{-Co-}N_{Im}(\text{N}_{DMB})$	88.7	88.1	86.8	86.2	85.6
$N_{24}\text{-Co-}N_{Im}(\text{N}_{DMB})$	92.8	93.9	96.2	94.5	97.6
$N_{21}\text{-Co-}N_{22}$	91.2	90.8	89.2	89.6	90.7
$N_{22}\text{-Co-}N_{23}$	95.1	96.1	96.8	96.7	96.2
$N_{23}\text{-Co-}N_{24}$	91.5	90.1	90.5	90.6	90.9
$N_{24}\text{-Co-}N_{21}$	82.3	83.2	83.7	83.3	82.3
Co- $N_{21}\text{-C}_1$	116.7	117.2	115.8	116.6	116.6
Co- $N_{22}\text{-C}_9$	124.4	122.6	123.0	123.3	122.7
Co- $N_{23}\text{-C}_{11}$	124.4	124.0	123.9	123.7	122.6
Co- $N_{24}\text{-C}_{19}$	116.7	114.2	115.9	114.5	116.6
Kąt dwuścienny					
$N_{21}\text{-}N_{22}\text{-}N_{23}\text{-Co}$	-1.9	-0.9	-2.1	-1.4	-0.5
$N_{21}\text{-}N_{22}\text{-}N_{23}\text{-}N_{24}$	-4.1	-4.4	-4.0	-4.6	-3.7
Co- $N_{22}\text{-C}_9\text{-C}_{10}$	1.23	-2.4	-8.6	-2.7	-1.8
Co- $N_{22}\text{-C}_6\text{-C}_5$	-6.5	-7.7	-11.6	-12.7	-5.1
Co- $N_{23}\text{-C}_{14}\text{-C}_{15}$	-1.13	-5.9	-5.8	-2.2	-0.9
Co- $N_{21}\text{-C}_1\text{-C}_{19}$	33.4	31.6	33.9	34.8	33.5
$N_{21}\text{-C}_1\text{-C}_{19}\text{-}N_{24}$	-38.7	-41.3	-41.2	-43.0	-38.9
$N_{21}\text{-Co-}N_{24}\text{-C}_{19}$	-12.3	-17.1	-14.0	-15.4	-12.3
$C_1\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4$	-24.8	-29.3	-28.9	-31.8	-25.5
$C_6\text{-C}_7\text{-C}_8\text{-C}_9$	-8.0	-17.6	-27.5	-28.1	-10.3
$C_{11}\text{-C}_{12}\text{-C}_{13}\text{-C}_{14}$	-0.1	-25.4	-26.6	-18.4	1.4
$C_{16}\text{-C}_{17}\text{-C}_{18}\text{-C}_{19}$	-26.1	-32.5	-28.6	-29.2	-27.2

<sup>a)</sup> Zoptymalizowane parametry geometryczne dla pełnej struktury metylokobalaminy. Wyniki z obliczeń metoda DFT/BP86 w bazie funkcyjnej 6-31G(d) z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO/ $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>b)</sup> Odnośnik [128].

<sup>c)</sup> Odnośnik [129].

<sup>d)</sup> Struktura zawiera imidazol (Im) jako ligand aksjalny.

<sup>e)</sup> Struktura zawiera 5,6-dimetylobenzimidazol (DMB) jako ligand aksjalny.

<sup>f)</sup> Zoptymalizowane parametry geometryczne dla stanu wzbudzonego  $S_1$   $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$ .

Tablica 5.3: Wybrane, zoptymalizowane parametry geometryczne  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Ado}^+$ , w stanie podstawowym  $S_0$  i stanie wzbudzonym  $S_1$ . Wyniki obliczeń metodą DFT/BP86 w bazie funkcyjnej TZVPP z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO/ $\text{H}_2\text{O}$

Parametr	$S_0$	$S_0^a$	Dośw. <sup>b</sup>	$S_1^c$
r [Å]				
Co-C <sub>Ado</sub>	2.014	2.015	2.032	2.060
C-N <sub>Im</sub> (N <sub>DMB</sub> )	2.193	2.393	2.240	2.046
Co-N <sub>21</sub>	1.877	1.881	1.880	1.886
Co-N <sub>22</sub>	1.936	1.942	1.915	1.970
Co-N <sub>23</sub>	1.938	1.938	1.912	1.972
Co-N <sub>24</sub>	1.880	1.893	1.868	1.884
Kąt walencyjny				
C <sub>Ado</sub> -Co-N <sub>Im</sub> (N <sub>DMB</sub> )	176.7	176.3	171.3	165.1
N <sub>21</sub> -Co-C <sub>Ado</sub>	89.0	88.3	92.6	99.0
N <sub>22</sub> -Co-C <sub>Ado</sub>	89.0	87.3	84.07	82.9
N <sub>23</sub> -Co-C <sub>Ado</sub>	86.1	96.6	90.3	84.0
N <sub>24</sub> -Co-C <sub>Ado</sub>	88.8	89.0	93.2	94.9
N <sub>21</sub> -Co-N <sub>Im</sub> (N <sub>DMB</sub> )	88.0	89.7	91.8	92.6
N <sub>22</sub> -Co-N <sub>Im</sub> (N <sub>DMB</sub> )	89.6	89.2	88.5	87.7
N <sub>23</sub> -Co-N <sub>Im</sub> (N <sub>DMB</sub> )	87.0	85.8	86.2	85.5
N <sub>24</sub> -Co-N <sub>Im</sub> (N <sub>DMB</sub> )	92.3	93.7	94.8	95.9
N <sub>21</sub> -Co-N <sub>22</sub>	91.3	91.1	89.8	90.5
N <sub>22</sub> -Co-N <sub>23</sub>	94.7	95.7	96.8	96.3
N <sub>23</sub> -Co-N <sub>24</sub>	91.6	90.3	90.2	91.2
N <sub>24</sub> -Co-N <sub>21</sub>	82.5	83.1	83.2	82.1
Co-N <sub>21</sub> -C <sub>1</sub>	116.6	117.6	117.5	116.7
Co-N <sub>22</sub> -C <sub>9</sub>	124.8	123.1	122.9	122.7
Co-N <sub>23</sub> -C <sub>11</sub>	124.3	124.2	123.3	122.7
Co-N <sub>24</sub> -C <sub>19</sub>	116.9	115.0	115.4	116.9
Kąt dwuścienny				
N <sub>21</sub> -N <sub>22</sub> -N <sub>23</sub> -Co	-3.4	-3.2	-1.6	-1.5
N <sub>21</sub> -N <sub>22</sub> -N <sub>23</sub> -N <sub>24</sub>	-4.5	-5.0	-3.5	-3.6
Co-N <sub>22</sub> -C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub>	1.4	-0.3	-6.0	-1.3
Co-N <sub>22</sub> -C <sub>6</sub> -C <sub>5</sub>	-8.4	-8.6	-14.4	-5.7
Co-N <sub>23</sub> -C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub>	1.1	-7.2	-3.9	-0.5
Co-N <sub>21</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>19</sub>	33.5	30.9	33.3	33.6
N <sub>21</sub> -C <sub>1</sub> -C <sub>19</sub> -N <sub>24</sub>	-37.3	-38.9	-38.4	-38.5
N <sub>21</sub> -Co-N <sub>24</sub> -C <sub>19</sub>	-10.2	-15.0	-11.1	-11.8
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	-24.6	-28.8	-29.4	-25.7
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub> -C <sub>9</sub>	-10.5	-15.2	-28.7	-10.9
C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> -C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub>	8.1	-20.5	-25.0	0.7
C <sub>16</sub> -C <sub>17</sub> -C <sub>18</sub> -C <sub>19</sub>	-26.7	-33.2	-31.5	-26.7
N <sub>24</sub> -Co-C <sub>Ado</sub> -C <sub>A14</sub>	82.1	94.6	14.9	34.9
C <sub>Ado</sub> -C <sub>A14</sub> -C <sub>A13</sub> -C <sub>A12</sub>	-158.2	-161.2	-159.7	-158.9

<sup>a)</sup> Zoptymalizowane parametry geometryczne dla pełnej struktury koenzymu  $B_{12}$ . Wyniki z obliczeń metodą DFT/BP86 w bazie funkcyjnej 6-31G(d) z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO/ $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>b)</sup> Odnośnik [130].

<sup>c)</sup> Zoptymalizowane parametry geometryczne dla stanu wzbudzonego  $S_1$   $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Ado}^+$ .

DMB (Supporting Information w [135], Tablice S1 i S2). Wówczas wiązanie to wydłuża się o około 0.04 Å. Ponieważ wiązanie aksjalne Co-N jest znacznie słabsze niż wiązanie Co-C<sub>R</sub> (np. w przypadku adenozylokobalaminy energia aksjalnego wiązania Co-N wynosi ~8 kcal/mol i jest około cztery razy mniejsza od energii wiązania Co-C<sub>Ado</sub>, która wynosi ~30 kcal/mol), jego długość może silnie zależeć od rodzaju liganda i jego otoczenia, jak również zastosowanej metody obliczeniowej.

Wyniki obliczeń wskazują, że uwzględnienie *pełnego* szkieletu kobalaminy oraz zastosowanie modelu rozpuszczalnikowego do symulacji wpływu otoczenia nie jest wystarczające do otrzymania bardziej zgodnej z eksperymentem długości wiązania aksjalnego Co-N. Najprawdopodobniej do modelowania *pełnych* struktur kobalaminy, konieczne byłoby uwzględnienie bardziej specyficznych oddziaływań szkieletu molekuly z otoczeniem w strukturze krystalicznej, roztworze lub w środowisku białkowym. Łańcuch boczny, grupa fosforanowa i ryboza, jako układ łączący ligand DMB z pierścieniem korynowym, niewątpliwie będzie czuły na lokalne i specyficzne oddziaływanie ze środowiskiem zewnętrznym. Geometria tego fragmentu kobalaminy może mieć istotny wpływ na położenie liganda DMB, a tym samym na długość wiązania aksjalnego Co-N. Powyższa hipoteza może częściowo tłumaczyć, z jednej strony różnice w długości tego wiązania pomiędzy wartościami obliczonymi dla *pełnych* struktur a danymi eksperymentalnymi, a z drugiej strony lepszą zgodność danych doświadczalnych z obliczonymi długościami wiązania aksjalnego Co-N dla struktur *modelowych*.

Wśród badanych kobalamin, najkrótszym aksjalnym wiązaniem Co-C<sub>R</sub> charakteryzuje się wiązanie Co-C<sub>CN</sub> w cyjanokobalaminie, dla kolejnych badanych cząsteczek to znaczy metylo- i adenozylokobalaminy wiązania Co-C<sub>Me</sub> i Co-C<sub>Ado</sub> ulegają wydłużeniu, odpowiednio o około 0.11 i 0.13 Å. Takie zachowanie się wiązania aksjalnego Co-C<sub>R</sub> pozostaje w dobrej korelacji z energią dysocjacji wiązania  $\sigma$  między kobaltem a ligandem aksjalnym. Wiązanie Co-C<sub>CN</sub> uważane jest za znacznie silniejsze niż wiązanie Co-C<sub>Me</sub> i Co-C<sub>Ado</sub> w metylo- i adenozylokobalaminie. Obliczona energia dysocjacji wiązania Co-C<sub>CN</sub> dla CNCbl wynosi 78.05 kcal/mol [131] i jest około dwa razy większa niż wartości eksperymentalnej energii dysocjacji dla wiązań Co-C<sub>Me</sub> i Co-C<sub>Ado</sub> w metylo- i adenozylokobalaminie, które wynoszą odpowiednio 37 kcal/mol [132] i 30 kcal/mol [37].

Podobnie jak w przypadku wiązania Co-C<sub>R</sub>, najkrótszym wiązaniem aksjalnym Co-N charakteryzuje się cyjanokobalamina. W metylo- i adenozylokobalaminie wiązanie to jest odpowiednio dłuższe o 0.12 Å i 0.14 Å. Dla *pełnych* struktur badanych kobalamin, kierunek zmian obliczonych długości wiązań aksjalnych Co-C<sub>R</sub> i Co-N jest analogiczny jak w przypadku struktur *modelowych*.

Obliczona długość wiązania  $C_{CN}-N_{CN}$  w grupie cyjankowej, zarówno dla *pełnej* jak i *modelowej* struktury CNCbl jest zbliżona do wartości eksperymentalnej. W porównaniu do danej doświadczalnej, wiązanie  $C_{CN}-N_{CN}$  jest w obu przypadkach dłuższe tylko o 0.024 Å.

Kąt walencyjny  $C_R-Co-N$  pomiędzy wiązaniami aksjalnymi dla zoptymalizowanych geometrii badanych struktur w stanie podstawowym  $S_0$  jest bardzo bliski odpowiednim danym eksperymentalnym. Największa różnica pomiędzy wartością obliczoną a daną eksperymentalną, obserwowana jest dla geometrii adenozylokobalaminy i wynosi około  $5^\circ$ . Wartość kąta  $C_R-Co-N$  dla badanych molekuł jest w przedziale od  $\sim 176^\circ$  do  $\sim 179^\circ$ , co oznacza, że w stanie podstawowym  $S_0$  kompleksy te charakteryzują się w zasadzie liniowym układem wiązań aksjalnych. Wartość kąta walencyjnego  $Co-C_{CN}-N_{CN}$  dla *pełnej* i *modelowej* struktury CNCbl jest również bliska wartości doświadczalnej (maksymalna różnica wynosi około  $2^\circ$ ), a układ wiązań  $Co-C_{CN}$  i  $C_{CN}-N_{CN}$  w stanie  $S_0$  jest praktycznie liniowy.

Pozostałe zoptymalizowane parametry geometryczne dla stanu podstawowego  $S_0$  badanych kompleksów są także bliskie danym eksperymentalnym. Większe różnice pomiędzy wartością doświadczalną a obliczoną, które można zauważyć w przypadku kątów dwuściennych, są w zakresie od kilku do kilkunastu stopni. Takie różnice dla wartości kątów dwuściennych są jednak charakterystyczne w obliczeniach metodą DFT i w zasadzie nie mają wpływu na obliczane własności molekularne. Jedynie w przypadku adenozylokobalaminy, znaczna różnica pomiędzy wartością eksperymentalną a obliczoną widoczna jest dla kąta dwuściennego  $N_{24}-Co-C_{A15}-C_{A14}$ , który może odpowiadać współrzędnej rotacji grupy adenozyłowej względem wiązania aksjalnego  $Co-C_{Ado}$ . Różnica w tym przypadku jest znaczna i wynosi  $\sim 70^\circ$ . Taką różnicę w wartości tego kąta można tłumaczyć tym, że prawdopodobnie powierzchnia energii potencjalnej względem współrzędnej odpowiadającej rotacji wokół wiązania  $Co-C_{Ado}$  posiada szereg minimów lokalnych, ze stosunkowo niską barierą energetyczną przejścia pomiędzy nimi. Ostatecznie, położenie grupy adenozyłowej może być w ścisłym związku z oddziaływaniem tej grupy ze środowiskiem zewnętrznym, na przykład rozpuszczalnikiem lub otoczeniem białkowym. Problem ten stanowi jednak odrębne zagadnienie w odniesieniu do teoretycznego modelowania struktury AdoCbl i nie będzie dyskutowany w niniejszej pracy.

Podsumowując, zoptymalizowane parametry geometryczne badanych kobalaminy pozostają w zgodności z danymi doświadczalnymi, co pozwala stwierdzić, że zastosowane modele strukturalne są dobrym przybliżeniem struktur rzeczywistych i nadają się do wyznaczania ich własności molekularnych.

W Tablicach 5.1, 5.2 i 5.3 zamieszczono również zestawienie zoptymalizowanych parametrów geometrycznych w stanie wzbudzonym  $S_1$ , odpowiednio dla cyjano-, metylo- i adenozylokobalaminy. Wartości tych parametrów geometrycznych pokazują, że istotne zmiany w zrelaksowanej geometrii stanu  $S_1$  zachodzą w obrębie wiązań aksjalnych w porównaniu do geometrii w stanie podstawowym  $S_0$ . Pozostałe parametry geometryczne zmieniają się w niewielkim stopniu. Bardziej szczegółowo geometrie stanu wzbudzonego  $S_1$  omówione zostaną w dalszej części pracy.

## Rozdział 6

# Widmo elektronowe kobalamin

Kwantowochemiczne badania kobalamin dostarczają istotnych danych, pozwalających na zrozumienie złożonej natury ich struktury elektronowej. Teoretyczne badania widma elektronowego uproszczonych struktur modelowych  $B_{12}$  były prowadzone z użyciem takich metod jak, rozszerzona metoda Hückla (EHT) lub metoda Pariser-Parr-Pople (PPP) [133]. Na podstawie wyników badań eksperymentalnych i teoretycznych, wnioskowano iż podstawowe pasma absorpcyjne kobalamin są wynikiem przejść typu  $\pi \rightarrow \pi^*$  w obrębie pierścienia korynowego z występującą w zakresie pasma  $\alpha/\beta$  strukturą wibracyjną i sugerowano, że ligand korynowy jest prawie w całości odpowiedzialny za obserwowane właściwości spektralne.

Rozwój metod DFT pozwolił na bardziej wnikliwą analizę struktury elektronowej stanu podstawowego i stanów wzbudzonych kobalamin. Badania te dowodzą, że struktura elektronowa stanów wzbudzonych kobalamin jest bardziej złożona, niżby to wynikało z wniosków opartych na analizie stanów wzbudzonych w obrębie orbitali  $\pi$  pierścienia korynowego, a właściwości spektralne nie są wyłącznie zdeterminowane obecnością liganda korynowego. Podstawowe, charakterystyczne pasma absorpcyjne obserwowane w widmach elektronowych kobalamin, z punktu widzenia obliczeń teoretycznych metodą TDDFT [47,48,134,135], mają bardziej złożony charakter i nie są to wyłącznie wzbudzenia elektronowe typu  $\pi \rightarrow \pi^*$ . W przeważającej większości są to przejścia elektronowe o mieszanym typie  $\pi/d \rightarrow \pi^*$  oraz  $\pi \rightarrow d$  i  $d \rightarrow \pi^*$  w zakresie długości fal odpowiadających położeniu pasma  $\alpha/\beta$ . W zakresie długości fal dla pasma D/E i  $\gamma$  dominujący udział mają wzbudzenia elektronowe o charakterze:  $d/\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $d/\pi \rightarrow \pi^*/d$ ,  $d/\pi \rightarrow \sigma^*$ ,  $d \rightarrow d$  i  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Są to przejścia z niżej energetycznych, zajętych orbitali  $d$  kobaltu na nisko leżące niezajęte orbitale, najczęściej  $\pi^*$  koryny, lub odwrotnie z wyżej energetycznych orbitali  $\pi$  lub  $d/\pi$  na wyżej leżące niezajęte orbitale  $d$ ,  $\sigma^*$  lub  $\pi^*$ . Teoretycznie wyznaczone wzbudzenia elektronowe dla kobalamin, w zakresie długości fal odpowiadających pasmu  $\delta$ , posiadają jeszcze bardziej złożoną postać. Charakter wzbudzeń elektronowych

komplikuje się głównie z uwagi na występowanie orbitali molekularnych będących wynikiem mieszania się orbitali  $d$  kobaltu i orbitali zlokalizowanych na ligandach, w tym również ligandach aksjalnych, oraz z uwagi na fakt, że poszczególne przejścia elektronowe składają się z pewnej liczby pojedynczych wzbudzeń o różnym charakterze i małej wartości współczynnika udziału. Należy również zaznaczyć, że w zakresie długości fali odpowiadającej pasmom  $\gamma$  i  $\delta$ , obliczone przejścia elektronowe, zawierają cały szereg wzbudzeń z orbitali zlokalizowanych na ligandach aksjalnych na orbital  $d$  kobaltu lub orbital  $\pi^*$  zlokalizowany na pierścieniu korynowym albo odwrotnie, to znaczy z orbitali  $d$  kobaltu i  $\pi$  liganda korynowego na antywiążące orbitale zlokalizowane na ligandach aksjalnych. Problemem, dodatkowo komplikującym interpretację teoretycznie wyznaczonych przejść elektronowych jest pojawianie się w obliczonym widmie, dużej liczby wzbudzeń o zerowej lub bardzo małej mocy oscylatora.

Z punktu widzenia badania procesów fotofizycznych i fotochemicznych kobalaminy najbardziej istotny jest opis struktury elektronowej najniższych stanów wzbudzonych w zakresie energii odpowiadającej położeniu pasma  $\alpha/\beta$  w widmie absorpcyjnym, a w szczególności poznanie struktury elektronowej najniższego wzbudzonego stanu singletowego  $S_1$ .

Widmo elektronowe cyjanokobalaminy (witaminy  $B_{12}$ ) było badane teoretycznie z zastosowaniem metody TDDFT, funkcjonału gradientowego BP86 i bazy funkcyjnej 6-31G(d) [134, 135]. W zakresie długości fali odpowiadającej pasmu eksperymentalnemu  $\alpha/\beta$ , najniższe stany elektronowe scharakteryzowano jako stany typu  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi/d \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow d$  i  $\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$ . Rezultat ten pokazuje, że w wymienionym pasmie raczej obserwuje się kilka przejść elektronowych niż wibracyjną progresję pojedynczego wzbudzenia typu  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Podobne obliczenia dla metylo- i adenozylokobalaminy [47, 48] wykazują, że pasmo  $\alpha/\beta$  złożone jest z wzbudzeń elektronowych o charakterze  $\pi/d \rightarrow \pi^*$  i  $d \rightarrow \pi^*$ . Obliczenia teoretyczne widm dla witaminy  $B_{12}$ , metylokobalaminy i adenozylokobalaminy wykonywane były również przy zastosowaniu funkcjonału hybrydowego B3LYP. W tym przypadku, poszczególne przejścia przypisane do charakterystycznych pasm absorpcyjnych kobalaminy są przesunięte w kierunku wyższych energii w porównaniu do energii przejść elektronowych wyznaczonych z użyciem funkcjonału BP86. Przesunięcie to wynosi od 50 nm do 20 nm, odpowiednio dla długo- i krótkofalowego zakresu widma, czyli średnio około 0.4 eV. Jednocześnie w zakresie długości fali odpowiadającej położeniu pasma  $\alpha/\beta$  otrzymuje się jedno wzbudzenie typu  $\pi \rightarrow \pi^*$  o znacznej wartości mocy oscylatora. Wzbudzenie to najczęściej zawiera również niewielki udział orbitalu  $d_{z^2}$  kobaltu. Tymczasem przy zastosowaniu funkcjonału BP86, obliczone widma absorpcyjne ujawniają

występowanie 3 - 4 przejść elektronowych w omawianym pasmie  $\alpha/\beta$ . O ile w przypadku obliczeń z funkcjonalem BP86 dla cyjanokobalaminy, przynajmniej jedno wzbudzenie elektronowe o niskiej energii posiada wyraźny charakter  $\pi \rightarrow \pi^*$ , o tyle w przypadku metylo- i adenozylokobalaminy są to raczej wzbudzenia z przeniesieniem ładunku z kobaltu na ligand korynowy (Metal to Ligand Charge Transfer, MLCT).

Różnice w charakterze wzbudzeń elektronowych otrzymanych przy użyciu funkcjonału gradientowego BP86 i hybrydowego B3LYP pokazują, że obliczone wzbudzenia elektronowe zależą od wyboru funkcjonału. W przypadku dwóch badanych kobalaminy, to znaczy metylokobalaminy i adenozylokobalaminy, wzbudzenie  $\pi \rightarrow \pi^*$  obejmujące orbitale zlokalizowane na pierścieniu korynowym, jest lepiej opisywane w przypadku zastosowania funkcjonału hybrydowego B3LYP, natomiast przejścia o charakterze MLCT przy użyciu funkcjonału gradientowego BP86. Przy zastosowaniu funkcjonału B3LYP charakter obliczonych wzbudzeń wydaje się bardziej odpowiadać interpretacji wyników eksperymentalnych pasma  $\alpha/\beta$  omawianych kobalaminy (MeCbl i AdoCbl). Jednakże z drugiej strony, funkcjonal BP86 daje znacznie lepszy opis struktury elektronowej aksjalnego wiązania  $\sigma$  Co-C. W przypadku MeCbl funkcjonal B3LYP znacząco zaniża wartość energii dysocjacji wiązania Co-C<sub>Me</sub>. Obliczone wartości energii dysocjacji przy uwzględnieniu poprawki BSSE (Basis Set Superposition Error) oraz poprawki ZPE (Zero Point Energy) w zależności od bazy funkcyjnej wynoszą od  $\sim 15$  do  $\sim 18$  kcal/mol, co jest wartością o ponad połowę mniejszą niż dana doświadczalna wynosząca 37 kcal/mol [132]. W przypadku obliczeń wykonanych z użyciem funkcjonału BP86, obliczona wartość energii dysocjacji wynosi około 30 kcal/mol, co stanowi wynik znacznie bardziej zbliżony do wartości doświadczalnej oraz wyników otrzymanych metodami CASSCF/CASPT2 i CC [136]. Funkcjonal BP86 w zastosowaniu do opisu nisko leżących stanów wzbudzonych cyjanokobalaminy był też testowany pod względem występowania w obliczeniach stanów wzbudzonych problemu CT (Charge Transfer, problem ten polega na zaniżaniu w metodzie DFT energii stanów z przeniesieniem ładunku) oraz zbieżności wyników opisu struktury elektronowej z wynikami otrzymanymi przy zastosowaniu wielokonfiguracyjnej metody perturbacyjnej MC-XQDPT2 [135]. Obliczenia te pokazują, że zastosowanie funkcjonału gradientowego BP86 pozwala na skuteczne ominięcie problemu CT w przypadku nisko leżących stanów wzbudzonych oraz w opisie tych stanów daje wyniki zbieżne z bardziej zaawansowanymi metodami perturbacyjnymi.

Przedstawione własności funkcjonału BP86 w odniesieniu do opisu struktury elektronowej aksjalnego wiązania Co-C<sub>R</sub> (R=CN, Me, Ado) oraz nisko leżących elektronowych stanów wzbudzonych, pokazują, że do badania kobalaminy pod względem własności spek-



troskopowych oraz fotochemii, w tym procesu fotolizy liganda aksjalnego, zastosowanie funkcjonału gradientowego BP86 wydaje się być bardziej uzasadnione niż funkcjonału hybrydowego B3LYP.

W Tablicach 6.1, 6.2 i 6.3 zamieszczono zestawienie obliczonych energii i opis przejść elektronowych dla dziesięciu najniższych, wertykalnych wzbudzeń singletowych, odpowiednio dla CNCbl, MeCbl i AdoCbl. Prezentowane wyniki otrzymano z zastosowaniem metody TDDFT, funkcjonału BP86 i bazy funkcyjnej TZVPP. W Tablicach prezentowane są zarówno wyniki obliczeń w fazie gazowej jak i z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO (w modelu COSMO jako rozpuszczalnik stosowano wodę). Zakres energii prezentowanych stanów wzbudzonych odpowiada zakresowi energetycznemu pasm absorpcyjnych  $\alpha/\beta$ , D/E i  $\gamma$  w widmach elektronowych kobalamin. Analiza stanów elektronowych w tym zakresie energii jest ważna z punktu widzenia badań dotyczących fotochemii.

Dla CNCbl najniższy singletowy stan wzbudzony odpowiada wzbudzeniu o charakterze  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Kolejne stany wzbudzone w pasmie  $\alpha/\beta$  można scharakteryzować jako wzbudzenia elektronowe  $\pi \rightarrow d$  i  $\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$ . Tak więc, oprócz charakterystycznego dla kobalamin przejścia  $\pi \rightarrow \pi^*$ , w pasmie  $\alpha/\beta$  można również zidentyfikować stany z przeniesieniem ładunku z pierścienia korynowego na kobalt, czyli stany elektronowe typu LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer). W dalszej części widma, to znaczy w zakresie pasma D/E, dominujący staje się udział stanów elektronowych o charakterze  $d \rightarrow \pi^*$ ,  $d \rightarrow d$  oraz  $d \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$ .

Obliczone, wertykalne wzbudzenia elektronowe dla MeCbl pokazują, że najniższe stany elektronowe, które można przypisać do doświadczalnego pasma  $\alpha/\beta$ , są stanami o charakterze  $d \rightarrow \pi^*$  i  $\pi/d \rightarrow \pi^*$ . W odróżnieniu od wyników uzyskanych dla cyjanokobalaminy, żadne z obliczonych wzbudzeń elektronowych w omawianym zakresie widma nie może być scharakteryzowane jako "czyste" przejście  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Również odmienny jest charakter przejść, a mianowicie najniższe stany elektronowe w przypadku MeCbl są stanami typu MLCT. W zakresie wyższych energii, odpowiadających położeniu pasm D/E i częściowo  $\gamma$ , obliczone stany elektronowe odpowiadają głównie wzbudzeniom o charakterze:  $d/\pi \rightarrow d$ ,  $d/\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$  i  $d \rightarrow d$ .

Charakter wzbudzeń dla obliczonych stanów elektronowych AdoCbl jest bardzo podobny do wyników otrzymanych dla MeCbl. Podobnie, eksperymentalnemu pasmu  $\alpha/\beta$  należy przypisać stany elektronowe typu MLCT, odpowiadające wzbudzeniom o charakterze  $d \rightarrow \pi^*$  i  $\pi/d \rightarrow \pi^*$ . Wyżej energetyczna część obliczonego widma przypisana do pasma D/E i  $\gamma$ , tak jak w metylokobalaminie, zdominowana jest przez wzbudzenia elek-

Tablica 6.1: Energie i charakter najniższych dziesięciu wertykalnych wzbudzeń elektronowych dla  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-CN}^+$ , otrzymane w metodzie TDDFT/BP86 z zastosowaniem bazy funkcyjnej TZVPP (COSMO/ $\text{H}_2\text{O}$  - wyniki obliczeń z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO z wodą jako rozpuszczalnikiem)

	E[eV]	$\lambda$ [nm]	f	%	Charakter przejścia			Dośw. <sup>a</sup> $\lambda$ (eV)
COSMO/H <sub>2</sub> O								
S <sub>1</sub>	2.49	497.9	0.0471	87	119 → 120	H → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	550(2.25)
S <sub>2</sub>	2.59	478.6	0.0076	80	119 → 121	H → L+1	$\pi \rightarrow d_{xy} + n$	517(2.40)
				11	118 → 120	H-1 → L	$\pi + d_{yz} \rightarrow \pi^*$	
S <sub>3</sub>	2.66	466.3	0.0168	47	119 → 122	H → L+2	$\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z2}) + n$	
				42	118 → 120	H-1 → L	$\pi + d_{yz} \rightarrow \pi^*$	
S <sub>4</sub>	2.73	454.5	0.0183	50	119 → 122	H → L+2	$\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z2}) + n$	485(2.56)
				28	118 → 120	H-1 → L	$\pi + d_{yz} \rightarrow \pi^*$	
S <sub>5</sub>	2.79	444.7	0.0036	75	118 → 121	H-1 → L+1	$\pi + d_{yz} \rightarrow d_{xy} + n$	
				15	118 → 122	H-1 → L+2	$\pi + d_{yz} \rightarrow \sigma^*(d_{z2}) + n$	
S <sub>6</sub>	2.87	431.5	0.0062	40	117 → 120	H-2 → L	$d_{xz} \rightarrow \pi^*$	
				39	118 → 122	H-1 → L+2	$\pi + d_{yz} \rightarrow \sigma^*(d_{z2}) + n$	
				14	118 → 121	H-1 → L+1	$\pi + d_{yz} \rightarrow d_{xy} + n$	
S <sub>7</sub>	2.91	426.6	0.0281	44	117 → 120	H-2 → L	$d_{xz} \rightarrow \pi^*$	457(2.71)
				40	118 → 122	H-1 → L+2	$\pi + d_{yz} \rightarrow \sigma^*(d_{z2}) + n$	
S <sub>8</sub>	3.05	406.7	0.0000	96	116 → 120	H-3 → L	$d_{x2-y2} \rightarrow \pi^*$	
S <sub>9</sub>	3.10	399.5	0.0069	92	115 → 120	H-4 → L	$\pi_{Im} \rightarrow \pi^*$	
S <sub>10</sub>	3.26	379.7	0.0010	61	117 → 121	H-2 → L+1	$d_{xz} \rightarrow d_{xy} + n$	
				25	117 → 122	H-2 → L+2	$d_{xz} \rightarrow \sigma^*(d_{z2}) + n$	
Faza gazowa								
S <sub>1</sub>	2.48	500.7	0.0377	84	119 → 120	H → L	$\pi \rightarrow \pi^*$	
				11	117 → 120	H-2 → L	$d_{xz} + \pi_{CN} + \pi \rightarrow \pi^*$	
S <sub>2</sub>	2.57	481.6	0.0218	77	118 → 120	H-1 → L	$d_{yz} + \pi \rightarrow \pi^*$	
S <sub>3</sub>	2.67	465.0	0.0108	50	119 → 121	H → L+1	$\pi \rightarrow d_{xy} + n$	
				38	117 → 120	H-2 → L	$d_{xz} + \pi_{CN} + \pi \rightarrow \pi^*$	
S <sub>4</sub>	2.74	452.5	0.0260	43	117 → 120	H-2 → L	$d_{xz} + \pi_{CN} + \pi \rightarrow \pi^*$	
				35	119 → 121	H → L+1	$\pi \rightarrow d_{xy} + n$	
S <sub>5</sub>	2.85	435.8	0.0076	80	118 → 121	H-1 → L+1	$d_{yz} + \pi \rightarrow d_{xy} + n$	
S <sub>6</sub>	2.90	427.8	0.0101	69	119 → 122	H → L+2	$\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z2}) + n$	
S <sub>7</sub>	2.93	423.6	0.0036	83	116 → 120	H-3 → L	$d_{x2-y2} + \pi_{CN} \rightarrow \pi^*$	
				10	119 → 122	H → L+2	$\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z2}) + n$	
S <sub>8</sub>	2.96	418.7	0.0100	77	118 → 122	H-1 → L+2	$d_{yz} + \pi \rightarrow \sigma^*(d_{z2}) + n$	
S <sub>9</sub>	3.16	392.1	0.0006	71	115 → 120	H-4 → L	$\pi_{CN} + d_{x2-y2} + \pi \rightarrow \pi^*$	
				23	119 → 123	H → L+3	$\pi \rightarrow \pi^*$	
S <sub>10</sub>	3.24	383.0	0.0037	47	117 → 121	H-2 → L+1	$d_{xz} + \pi_{CN} + \pi \rightarrow d_{xy} + n$	
				29	117 → 122	H-2 → L+2	$d_{xz} + \pi_{CN} + \pi \rightarrow \sigma^*(d_{z2}) + n$	

<sup>a)</sup> Odnośnik [10].

Tablica 6.2: Energie i charakter najniższych dziesięciu wertykalnych wzbudzeń elektronowych dla Im-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-Me<sup>+</sup>, otrzymane w metodzie TDDFT/BP86 z zastosowaniem bazy funkcyjnej TZVPP (COSMO/H<sub>2</sub>O - wyniki obliczeń z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO z wodą jako rozpuszczalnikiem)

	E[eV]	$\lambda$ [nm]	f	%	Charakter przejścia			Dośw. $\lambda$ (eV)	
								DMB <sup>a</sup>	Im <sup>b</sup>
COSMO/H <sub>2</sub> O									
S <sub>1</sub>	2.26	547.4	0.0035	72	116 → 118	H-1 → L	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow \pi^*$		
				27	115 → 118	H-2 → L	$d_{xz} \rightarrow \pi^*$		
S <sub>2</sub>	2.40	517.0	0.0259	87	117 → 118	H → L	$d_{yz} + \pi \rightarrow \pi^*$	527(2.35)	528(2.35)
S <sub>3</sub>	2.51	493.1	0.0436	55	115 → 118	H-2 → L	$d_{xz} \rightarrow \pi^*$	486(2.55)	480(2.58)
				20	114 → 118	H-3 → L	$d_{x2-y2} \rightarrow \pi^*$		
				19	116 → 118	H-1 → L	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow \pi^*$		
S <sub>4</sub>	2.60	477.4	0.0197	78	114 → 118	H-3 → L	$d_{x2-y2} \rightarrow \pi^*$		
				11	115 → 118	H-2 → L	$d_{xz} \rightarrow \pi^*$		
S <sub>5</sub>	2.94	421.1	0.0147	70	117 → 119	H → L+1	$d_{yz} + \pi \rightarrow d_{xy} + n$	429(2.89)	428(2.90)
S <sub>6</sub>	2.99	414.5	0.0041	61	116 → 119	H-1 → L+1	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow d_{xy} + n$		
				14	117 → 119	H → L+1	$d_{yz} + \pi \rightarrow d_{xy} + n$		
				13	116 → 120	H-1 → L+2	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow d_{xy} + \pi^*$		
S <sub>7</sub>	3.10	399.6	0.0062	54	117 → 120	H → L+2	$d_{yz} + \pi \rightarrow d_{xy} + \pi^*$	401(3.09)	
				28	113 → 118	H-4 → L	$\pi Im \rightarrow \pi^*$		
S <sub>8</sub>	3.13	395.7	0.0066	49	113 → 118	H-4 → L	$\pi Im \rightarrow \pi^*$		
				23	117 → 121	H → L+3	$d_{yz} + \pi \rightarrow \sigma^*(d_{z2})$		
				14	117 → 120	H → L+2	$d_{yz} + \pi \rightarrow d_{xy} + \pi^*$		
S <sub>9</sub>	3.15	393.8	0.0036	52	117 → 121	H → L+3	$d_{yz} + \pi \rightarrow \sigma^*(d_{z2})$		
				19	113 → 118	H-4 → L	$\pi Im \rightarrow \pi^*$		
				13	115 → 119	H-2 → L+1	$d_{xz} \rightarrow d_{xy} + n$		
S <sub>10</sub>	3.22	384.8	0.0089	35	112 → 118	H-5 → L	$\pi + d_{yz} \rightarrow \pi^*$		
				33	116 → 120	H-1 → L+2	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow d_{xy} + \pi^*$		
				12	116 → 121	H-1 → L+3	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow \sigma^*(d_{z2})$		
Faza gazowa									
S <sub>1</sub>	2.25	550.6	0.0018	72	116→118	H-1 → L	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow \pi^*$		
				27	115→118	H-2 → L	$d_{xz} \rightarrow \pi^*$		
S <sub>2</sub>	2.37	522.1	0.0248	87	117→118	H → L	$d_{yz} + \pi \rightarrow \pi^*$		
S <sub>3</sub>	2.50	495.5	0.0375	48	115→118	H-2 → L	$d_{xz} \rightarrow \pi^*$		
				29	114→118	H-3 → L	$d_{x2-y2} \rightarrow \pi^*$		
				17	116→118	H-1 → L	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow \pi^*$		
S <sub>4</sub>	2.58	480.8	0.0261	69	114→118	H-3 → L	$d_{x2-y2} \rightarrow \pi^*$		
				17	115→118	H-2 → L	$d_{xz} \rightarrow \pi^*$		
S <sub>5</sub>	2.93	423.5	0.0189	77	117→119	H → L+1	$d_{yz} + \pi \rightarrow d_{xy} + n + \pi^*$		
S <sub>6</sub>	3.01	411.8	0.0032	54	116→119	H-1 → L+1	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow d_{xy} + n + \pi^*$		
				14	116→120	H-1 → L+2	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow d_{xy} + \pi^* + n$		
				13	117→120	H → L+2	$d_{yz} + \pi \rightarrow d_{xy} + \pi^* + n$		
S <sub>7</sub>	3.11	399.0	0.0129	65	117→120	H → L+2	$d_{yz} + \pi \rightarrow d_{xy} + \pi^* + n$		
S <sub>8</sub>	3.15	393.2	0.0015	68	117→121	H → L+3	$d_{yz} + \pi \rightarrow \sigma^*(d_{z2}) + n$		
				19	115→119	H-2 → L+1	$d_{xz} \rightarrow d_{xy} + n + \pi^*$		
S <sub>9</sub>	3.22	385.4	0.0057	36	113→118	H-4 → L	$\pi + d_{yz} \rightarrow \pi^*$		
				30	116→120	H-1 → L+2	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow d_{xy} + \pi^* + n$		
S <sub>10</sub>	3.29	377.2	0.0025	91	112→118	H-5 → L	$\pi Im \rightarrow \pi^*$		

<sup>a)</sup> Dane doświadczalne dla metylokobalaminy, odnośnik [9].

<sup>b)</sup> Dane doświadczalne dla Co $\alpha$ -(1H-imidazolo-1-yl)-Co $\beta$ -metylokob(III)amidu, odnośnik [128].

Tablica 6.3: Energie i charakter najniższych dziesięciu wertykalnych wzbudzeń elektronowych dla Im-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-Ado<sup>+</sup>, otrzymane w metodzie TDDFT/BP86 z zastosowaniem bazy funkcyjnej TZVPP (COSMO/H<sub>2</sub>O - wyniki obliczeń z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO z wodą jako rozpuszczalnikiem)

	E[eV]	λ[nm]	f	%	Charakter przejścia			Dośw. <sup>a</sup> λ(eV)
COSMO/H <sub>2</sub> O								
S <sub>1</sub>	2.30	538.5	0.0097	44	177 → 179	H-1 → L	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow \pi^*$	528(2.35)
				28	176 → 179	H-2 → L	$d_{xz} \rightarrow \pi^*$	
				25	178 → 179	H → L	$d_{yz} + \pi \rightarrow \pi^*$	
S <sub>2</sub>	2.39	519.3	0.0190	64	178 → 179	H → L	$d_{yz} + \pi \rightarrow \pi^*$	490(2.53)
				15	177 → 179	H-1 → L	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow \pi^*$	
				10	176 → 179	H-2 → L	$d_{xz} \rightarrow \pi^*$	
S <sub>3</sub>	2.46	504.3	0.0365	55	176 → 179	H-2 → L	$d_{xz} \rightarrow \pi^*$	428(2.90)
				32	177 → 179	H-1 → L	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow \pi^*$	
S <sub>4</sub>	2.63	471.8	0.0073	92	175 → 179	H-3 → L	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*$	404(3.07)
S <sub>5</sub>	2.73	454.5	0.0004	99	174 → 179	H-4 → L	$\pi_{Ado} \rightarrow \pi^*$	
S <sub>6</sub>	2.88	430.0	0.0076	76	178 → 180	H → L+1	$d_{yz} + \pi \rightarrow d_{xy} + n + \pi^*$	
S <sub>7</sub>	2.96	418.4	0.0049	65	177 → 180	H-1 → L+1	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow d_{xy} + n + \pi^*$	404(3.07)
				13	177 → 181	H-1 → L+2	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow d_{xy} + n + \pi^*$	
S <sub>8</sub>	3.01	411.4	0.0127	70	173 → 179	H-5 → L	$n_{Ado} \rightarrow \pi^*$	404(3.07)
				10	178 → 181	H → L+2	$d_{yz} + \pi \rightarrow d_{xy} + n + \pi^*$	
S <sub>9</sub>	3.03	409.8	0.0031	80	178 → 182	H → L+3	$d_{yz} + \pi \rightarrow \sigma^*(d_{z2}) + n$	404(3.07)
S <sub>10</sub>	3.09	401.3	0.0159	61	178 → 181	H → L+2	$d_{yz} + \pi \rightarrow d_{xy} + n + \pi^*$	
Faza gazowa								
S <sub>1</sub>	1.78	695.7	0.0001	100	178→179	H → L	$\pi_{Ado} \rightarrow \pi^*$	404(3.07)
S <sub>2</sub>	2.14	579.7	0.0009	70	175→179	H-3 → L	$n_{Ado} \rightarrow \pi^*$	
				28	176→179	H-2 → L	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow \pi^*$	
S <sub>3</sub>	2.25	552.2	0.0068	36	176→179	H-2 → L	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow \pi^*$	404(3.07)
				24	175→179	H-3 → L	$n_{Ado} \rightarrow \pi^*$	
				18	174→179	H-4 → L	$d_{xz} \rightarrow \pi^*$	
S <sub>4</sub>	2.36	524.6	0.0195	17	177→179	H-1 → L	$d_{yz} + \pi \rightarrow \pi^*$	404(3.07)
				68	177→179	H-1 → L	$d_{yz} + \pi \rightarrow \pi^*$	
				11	174→179	H-4 → L	$d_{xz} \rightarrow \pi^*$	
S <sub>5</sub>	2.41	514.6	0.0235	61	174→179	H-4 → L	$d_{xz} \rightarrow \pi^*$	404(3.07)
				17	176→179	H-2 → L	$\pi + d_{xz}/d_{z2} \rightarrow \pi^*$	
				12	172→179	H-6 → L	$n_{Ado} + \pi \rightarrow \pi^*$	
S <sub>6</sub>	2.51	493.0	0.0001	100	178→180	H → L+1	$\pi_{Ado} \rightarrow d_{xy} + n + \pi^*$	404(3.07)
S <sub>7</sub>	2.56	484.2	0.0002	98	173→179	H-5 → L	$d_{x^2-y^2} \rightarrow \pi^*$	
S <sub>8</sub>	2.68	462.4	0.0000	100	178→181	H → L+2	$\pi_{Ado} \rightarrow d_{xy} + \pi^* + n$	
S <sub>9</sub>	2.70	458.5	0.0279	79	172→179	H-6 → L	$n_{Ado} + \pi \rightarrow \pi^*$	404(3.07)
S <sub>10</sub>	2.80	443.4	0.0001	100	178→182	H → L+3	$\pi_{Ado} \rightarrow \sigma^*(d_{z2}) + n$	

<sup>a)</sup> Odnośnik [9].

tronowe typu:  $d \rightarrow d$ ,  $d/\pi \rightarrow d$  i  $d/\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$ .

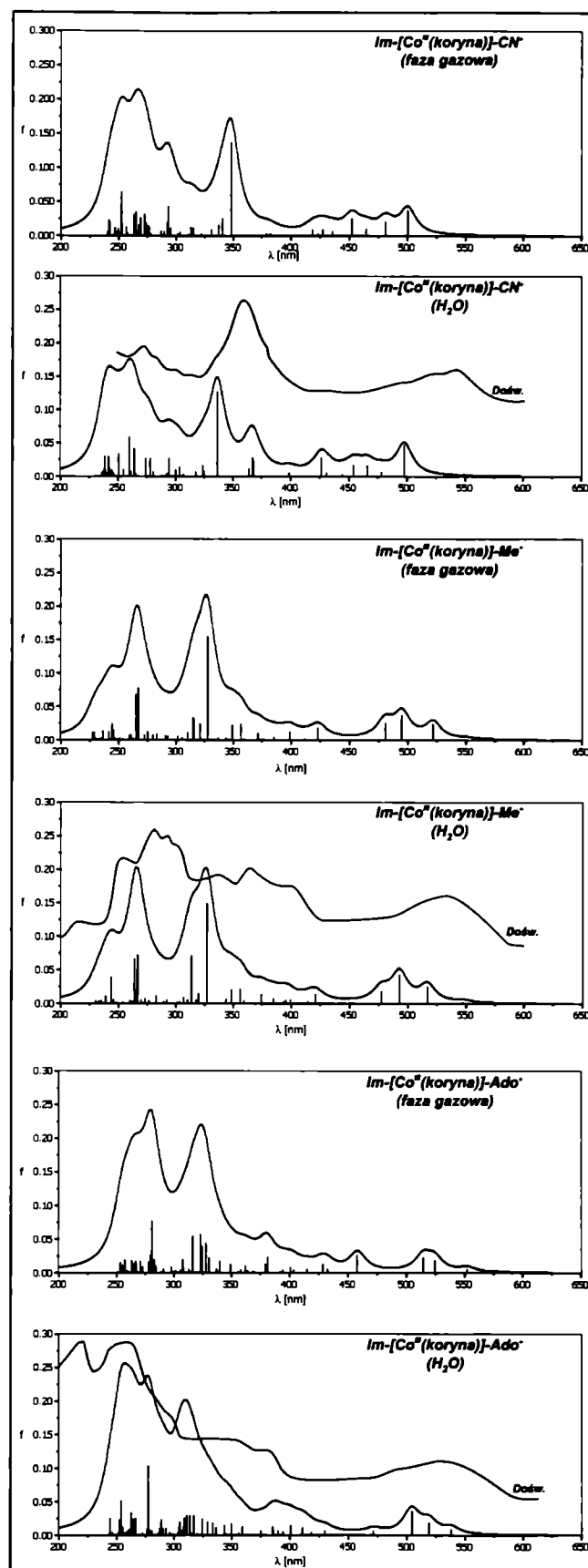
W uzupełnieniu analizy opartej o wertykalne wzbudzenia elektronowe należy zwrócić uwagę na występowanie wśród nisko leżących stanów wzbudzonych, stanów o charakterze  $\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$  i  $d/\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$ . W przypadku CNCbl, w obliczeniach z modelem rozpuszczalnikowym, wzbudzenie o charakterze  $\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$  wchodzi w skład stanów  $S_3$  i  $S_4$ . W przypadku MeCbl i AdoCbl wzbudzenia typu  $d/\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$  biorą udział w wyższych stanach elektronowych  $S_8 - S_9$ , których energia odpowiada położeniu pasm D/E i  $\gamma$ . Tego typu stany odgrywają bardzo ważną rolę w mechanizmie dezaktywacji nisko leżących stanów wzbudzonych i mechanizmie fotodysocjacji liganda aksjalnego - metylu i adenozyłu.

W porównaniu do wyników obliczeń dla fazy gazowej, zastosowanie modelu rozpuszczalnikowego w obliczeniach dla metylokobalaminy nie powoduje istotnych zmian charakteru i obliczonych energii nisko leżących stanów wzbudzonych  $S_1 - S_4$  przypisanych do eksperymentalnego pasma  $\alpha/\beta$ . Również charakterystyki wzbudzeń elektronowych w zakresie energii odpowiadającej położeniu pasm D/E i  $\gamma$ , są zasadniczo takie same niezależnie od tego czy obliczenia dotyczą fazy gazowej czy też uwzględniony zostanie wpływ rozpuszczalnika. Wpływ rozpuszczalnika na energię stanów wzbudzonych jest bardziej widoczny w przypadku obliczeń dla AdoCbl. W obliczeniach dla fazy gazowej, pierwsze trzy nisko leżące stany elektronowe zawierają wzbudzenia typu LCT (Long-range Charge Transfer). Są to wzbudzenia z orbitali zlokalizowanych na grupie adenozyłowej na orbitale  $\pi^*$  pierścienia korynowego. Zastosowanie w obliczeniach modelu rozpuszczalnikowego powoduje usunięcie domieszek wzbudzeń typu LCT dla nisko leżących stanów wzbudzonych oraz przesuwają tego typu stany w kierunku wyższych energii (Tablica 6.3, stan  $S_1(\pi_{Ado} \rightarrow \pi^*)$  w obliczeniach dla fazy gazowej, stan  $S_5$  w obliczeniach z użyciem modelu rozpuszczalnikowego). W omawianym przypadku zastosowanie w obliczeniach modelu rozpuszczalnikowego pozwala na uniknięcie problemu CT dla nisko leżących elektronowych stanów wzbudzonych w adenozylokobalaminy, szczególnie w przypadku stanu  $S_1$ . W porównaniu do metylokobalaminy, występowanie wzbudzeń typu LCT wśród nisko leżących stanów elektronowych adenozylokobalaminy jest związane z różnicą struktury elektronowej liganda metylowego i adenozyłowego oraz dobrze znanym problemem zaniżania energii tego typu wzbudzeń w metodach DFT.

Wyznaczone na podstawie obliczeń, charakterystyki wertykalnych, nisko leżących stanów wzbudzonych cyjanokobalaminy wskazują na występowanie efektu rozpuszczalnikowego odpowiadającego różnej stabilizacji stanów o charakterze  $d \rightarrow \pi^*$  i  $\pi \rightarrow d$ . Stan elektronowy  $S_2$  w obliczeniach dla fazy gazowej jest stanem wzbudzonym o charakterze  $d \rightarrow \pi^*$

(MLCT), natomiast w przypadku obliczeń z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego, stan ten ma charakter  $\pi \rightarrow d$  (LMCT). Pozostałe dwa stany  $S_3$  i  $S_4$ , które można przypisać do eksperymentalnego pasma  $\alpha/\beta$  mają charakter mieszany z udziałem wzbudzeń typu  $d \rightarrow \pi^*$  i  $\pi \rightarrow d$ , przy czym wzbudzenie  $\pi \rightarrow d$  w przypadku fazy gazowej jest wzbudzeniem na niezajęty orbital  $d_{xy}+n$  o charakterze antywiążącym w stosunku do liganda ekwatorialnego, a w przypadku obliczeń z użyciem modelu rozpuszczalnikowego wzbudzeniem na orbital  $\sigma^*(d_{z^2})$  wiązania aksjalnego Co-CN. Stany LMCT o charakterze  $\pi \rightarrow d_{xy}+n$  i  $\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$  odgrywają zasadniczą rolę w mechanizmie bezpromienistej dezaktywacji nisko leżących stanów wzbudzonych cyjanokobalaminy. Różnice w zachowaniu się stanów wzbudzonych, odpowiednio dla fazy gazowej i w obecności rozpuszczalnika mają istotne znaczenie z punktu widzenia obliczeń w badaniu fotofizyki cyjanokobalaminy. W przypadku stanu opisanego wzbudzeniem  $\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$  zastosowanie modelu rozpuszczalnikowego powoduje jego przesunięcie w kierunku niższych energii (Tablica 6.1, stany  $S_6$ ,  $S_7$  w obliczeniach dla fazy gazowej,  $S_3$ ,  $S_4$  w obliczeniach z użyciem modelu rozpuszczalnikowego).

Na Rysunku 6.1 zaprezentowano wynik teoretycznej symulacji pełnego widma badanych modeli kobalaminy wraz z porównaniem z eksperymentalnym widmem absorpcyjnym. Modelowanie widma absorpcyjnego wykonano na podstawie obliczonych metodą TDDFT/BP86 energii i mocy oscylatora dla wzbudzeń wertykalnych. Pasma widma modelowano stosując krzywą Lorentza z parametrem szerokości połówkowej o wartości 20 nm. Przedstawione porównanie widm modelowanych z widmami eksperymentalnymi, wskazuje na dobrą zgodność obliczeń z danymi doświadczalnymi. Modelowane widma dość dobrze odtwarzają kształt doświadczalnego widma absorpcyjnego, a położenie poszczególnych pasm przesunięte jest tylko nieznacznie w kierunku krótszych długości fali w stosunku do położenia pasm doświadczalnych.



Rysunek 6.1: Teoretycznie modelowane, elektronowe widma absorpcyjne CNCbl, MeCbl, AdoCbl i porównanie z widmem doświadczalnym. Symulację widm wykonano na podstawie obliczeń metodą TDDFT przy użyciu funkcjonału BP86 i bazy funkcyjnej TZVPP. Obliczenia wykonano dla fazy gazowej i z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO/H<sub>2</sub>O. Modelowanie pasm wykonano krzywą Lorentza z parametrem szerokości połówkowej pasma o wartości 20 nm. Widma doświadczalne: CNCbl [137], MeCbl [47], AdoCbl [48]

# Rozdział 7

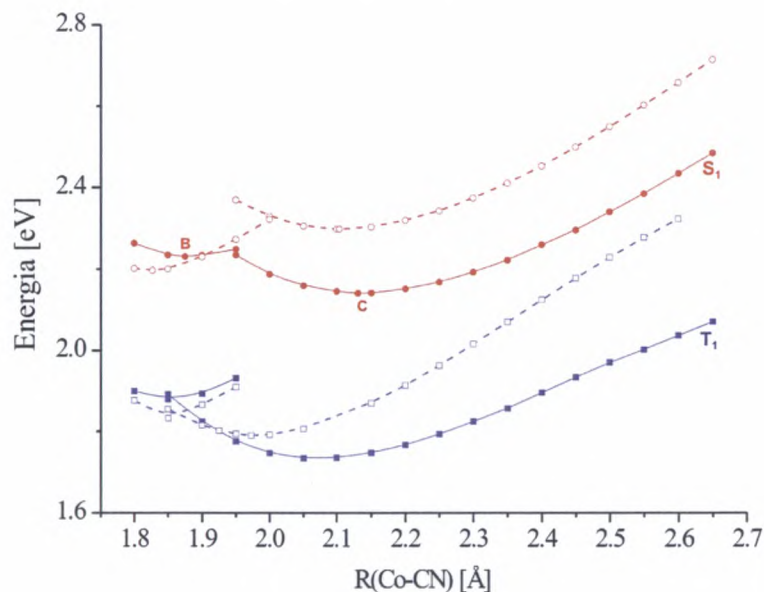
## Struktura geometryczna i elektronowa stanu wzbudzonego $S_1$ CNCbl, MeCbl i AdoCbl

Poznanie budowy elektronowej najniższego stanu wzbudzonego stanowi kluczowy krok w badaniu mechanizmu dezaktywacji nisko leżących stanów wzbudzonych oraz mechanizmu fotochemicznego rozerwania aksjalnego wiązania Co-C w kobalaminach. Jak istotne jest poznanie struktury elektronowej najniższego stanu wzbudzonego, najlepiej uświadomienia fakt, iż w wyniku wzbudzenia elektronowego w pierwszej kolejności następuje relaksacja geometrii cząsteczki. W przypadku blisko leżących stanów wzbudzonych, na skutek przecięć powierzchni potencjalnych, relaksacja geometrii może prowadzić do osiągnięcia przez molekulę stanu o innym charakterze niż najniższy wertykalny stan wzbudzony. Tym samym poznanie budowy elektronowej stanu wzbudzonego w położeniu równowagowym jąder atomowych jest bardzo ważne.

### 7.1 Struktura elektronowa stanu $S_1$ CNCbl

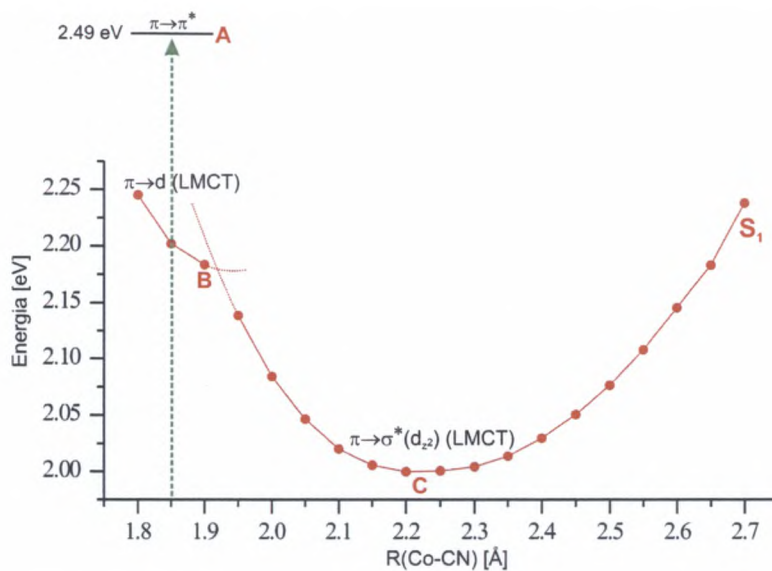
Zgodnie z analizą wzbudzeń wertykalnych otrzymanych w obliczeniach dla modelu cyjanokobalaminy, pierwszy elektronowy stan wzbudzony jest stanem o charakterze  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Jednakże obliczenia z zastosowaniem optymalizacji geometrii stanu wzbudzonego metodą TDDFT pokazują, że najniższy stan  $S_1$  jest typu LMCT. Na podstawie analizy krzywych energii potencjalnej stanu  $S_1$  względem długości aksjalnego wiązania Co-C<sub>CN</sub> (Rysunek 7.1) zlokalizowano dwa minima energetyczne oznaczone jako B i C, odpowiadające dwóm różnym geometriom równowagowym. Kształt krzywej energii potencjalnej stanu  $S_1$  jest wynikiem przecinania się krzywych energii stanów elektronowych o różnym charakterze. Stan  $S_1$  odpowiadający optymalnej geometrii w punkcie B ma wyższą energię niż stan odpowiadający równowagowej geometrii w punkcie C. Bariera energetyczna





Rysunek 7.1: Krzywe energii potencjalnej dla zoptymalizowanych geometrii najniższego stanu singletowego  $S_1$  (linia w kolorze czerwonym) i trypletowego  $T_1$  (linia w kolorze niebieskim) względem długości aksjalnego wiązania  $\text{Co-C}_{CN}$ , otrzymane w metodzie TDDFT dla stanu singletowego i nieograniczonej spinowo metodzie DFT dla stanu trypletowego, przy użyciu funkcjonału BP86 i bazy funkcyjnej 6-31G(d) [131]. Linie przerywane odpowiadają wynikom uzyskanym w obliczeniach w fazie gazowej, a linie ciągłe obliczeniom wykonanym z użyciem modelu rozpuszczalnikowego COSMO

przejścia od minimum w punkcie B do punktu przecięcia się krzywych, przy wydłużaniu wiązania  $\text{Co-C}_{CN}$  jest bardzo mała i wynosi mniej niż 1 kcal/mol. W przypadku obliczeń z zastosowaniem bazy funkcyjnej TZVPP (Rysunek 7.2) na skutek zmiany kształtu powierzchni PES, wyżej energetyczne minimum położone jest poza punktem przecięcia się krzywych energii potencjalnej i najprawdopodobniej w bliskiej odległości od tego punktu. Taki układ krzywych sugeruje, że przejście pomiędzy stanami może zachodzić bez bariery energetycznej przy wydłużaniu wiązania  $\text{Co-C}$  od odległości równowagowej w stanie podstawowym (1.86 Å). Zestawienie wartości zoptymalizowanych parametrów geometrycznych dla wymienionych minimów, otrzymanych w obliczeniach z zastosowaniem bazy TZVPP zamieszczono w Tablicy 5.1. Optymalną geometrię w stanie wzbudzonego  $S_1$  dla punktu B otrzymano przy zamrożeniu odległości  $R(\text{Co-C}_{CN})=1.9$  Å. W punkcie C zoptymalizowano wszystkie parametry geometryczne. Optymalna geometria stanu wzbudzonego  $S_1$  odpowiadająca punktowi B na powierzchni energii potencjalnej jest bliska równowagowej geometrii stanu  $S_0$  z wydłużonym o około 0.4 Å aksjalnym wiązaniem  $\text{Co-N}_{Im}$ . Należy się spodziewać, że w minimum również wiązanie  $\text{Co-C}_{CN}$  byłoby dłuższe w porównaniu do optymalnej odległości w stanie podstawowym. Zasadność tej hipotezy oparta jest na podobnych wynikach obliczeń z zastosowaniem bazy 6-31G(d) [131], gdzie możliwe było wykonanie pełnej optymalizacji geometrii stanu  $S_1$  przy zachowaniu odpo-



Rysunek 7.2: Krzywa energii potencjalnej dla zoptymalizowanej geometrii najniższego stanu singletowego  $S_1$  względem długości aksjalnego wiązania  $\text{Co-C}_{\text{CN}}$ , otrzymana w metodzie TDDFT przy użyciu funkcjonału BP86 i bazy funkcyjnej TZVPP (punkt A odpowiada optymalnej geometrii stanu podstawowego  $S_0$ )

wiedniego charakteru tego stanu. Wyniki otrzymane dla punktu B w bazie 6-31G(d) pokazują, że w przypadku analizowanego stanu  $S_1$  wiązanie  $\text{Co-C}_{\text{CN}}$  jest dłuższe w porównaniu do długości tego wiązania w stanie podstawowym i wynosi odpowiednio 1.88 Å w stanie  $S_1$  i 1.85 Å w stanie  $S_0$ . W minimum energii potencjalnej, które oznaczono literą C, optymalna geometria stanu wzbudzonego charakteryzuje się wydłużeniem wiązań aksjalnych  $\text{Co-C}_{\text{CN}}$  i  $\text{Co-N}_{\text{Im}}$ , odpowiednio o 0.36 Å i 0.22 Å, w porównaniu do równowagowej geometrii w stanie podstawowym. Drugim parametrem geometrycznym, wyraźnie zmieniającym swą wartość jest kąt walencyjny  $\text{N}_{\text{Im}}\text{-Co-C}_{\text{CN}}$ , który ulega zmniejszeniu o  $10^\circ$ . Pozostałe parametry geometryczne zmieniają się w niewielkim stopniu w porównaniu do optymalnej geometrii stanu  $S_0$ .

Stan elektronowy  $S_{1(B)}$  odpowiadający geometrii w punkcie B, można opisać jako stan o charakterze  $\pi \rightarrow d_{xy} + n/\pi^*$  ( $n$  - oznacza orbital wolnych par elektronowych, zlokalizowany na atomach azotu pierścienia korynowego). Dla geometrii w punkcie C, stan elektronowy  $S_{1(C)}$  odpowiada wzbudzeniu  $\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$ . Oba wymienione stany są typu LMCT, z tą różnicą, że przeniesienie ładunku z liganda korynowego (orbitalu  $\pi$ ) następuje: w przypadku stanu  $S_{1(B)}$  na niezajęty orbital  $d_{xy}$  kobaltu, a w przypadku stanu  $S_{1(C)}$  na antywiązący orbital  $\sigma^*$  wiązania  $\text{Co-C}_{\text{CN}}$ . Należy również zaznaczyć, że w przypadku stanu  $S_{1(B)}$ , wzbudzenie elektronowe częściowo zachodzi również na orbital  $\pi^*$  koryny. Dlatego stan ten można uznać jako stan mieszany typu  $\pi\pi^*/\text{LMCT}$ . W Tablicy 7.1 prezentowane jest zestawienie energii i opis stanu  $S_1$  w punkcie B i punkcie C odpowiadającym minimum energii na powierzchni PES stanu  $S_1$ .

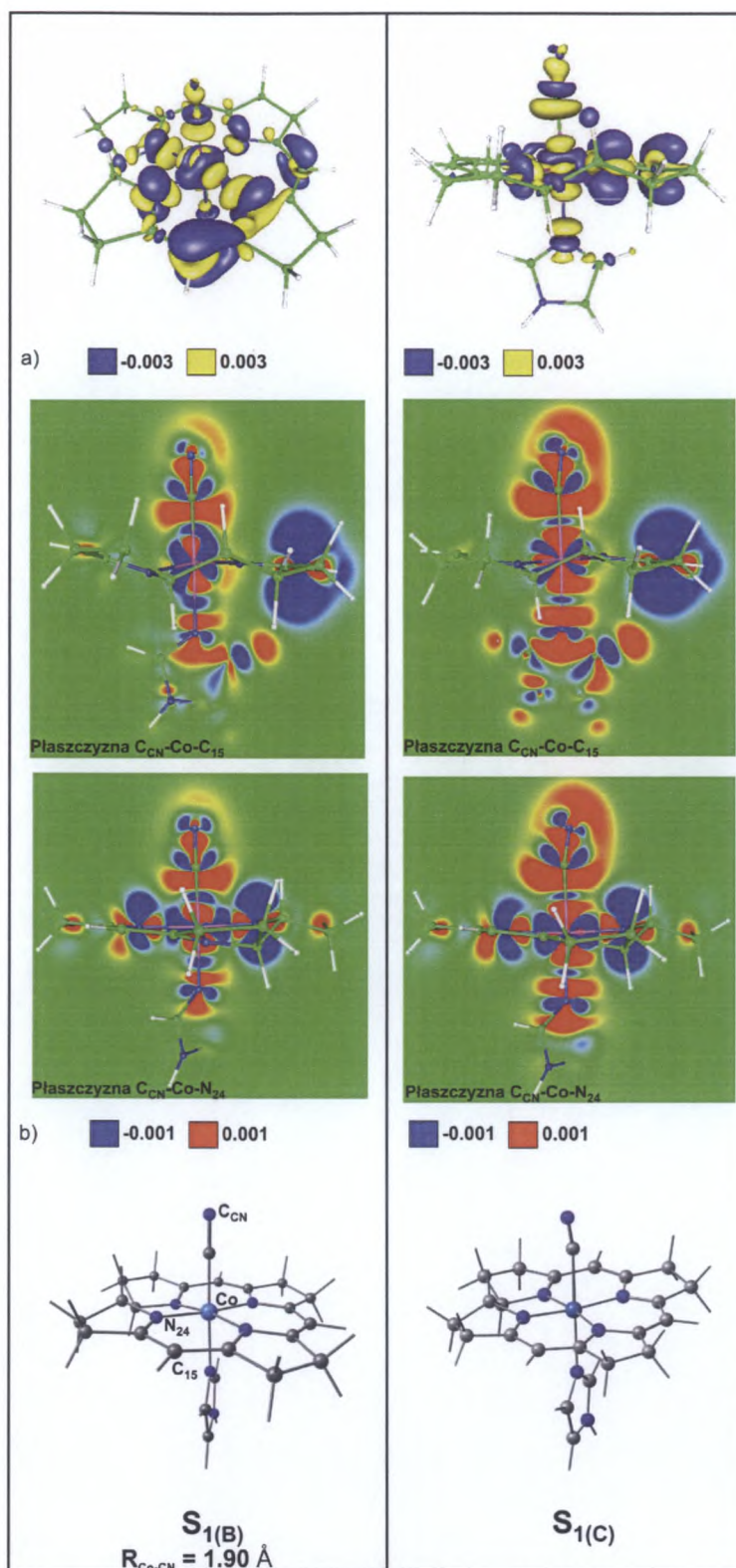
Tablica 7.1: Wartości energii  $S_1 \rightarrow S_0$  dla zoptymalizowanych geometrii w stanie wzbudzonym  $S_1$  oraz opis stanu wzbudzonego dla  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-CN}^+$ ,  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$  i  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Ado}^+$

		E [eV]	$\lambda$ [nm]	Charakter przejścia		
$\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-CN}^+$	$S_{1(B)}$	1.71	725.9	$\text{H} \rightarrow \text{L}$	$\pi \rightarrow d_{xy} + n + \pi^*$	$\pi\pi^*/\text{LMCT}$
$\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-CN}^+$	$S_{1(C)}$	1.13	1091.9	$\text{H} \rightarrow \text{L}$	$\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$	LMCT/LSBCT
$\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$	$S_1$	1.62	763.5	$\text{H} \rightarrow \text{L}$	$d_{xz}/d_{z^2} + \pi \rightarrow \pi^*$	MLCT/SBLCT
$\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Ado}^+$	$S_1$	1.56	794.6	$\text{H} \rightarrow \text{L}$	$d_{xz}/d_{z^2} + \pi \rightarrow \pi^*$	MLCT/SBLCT

W celu bardziej precyzyjnego określenia zmian w rozkładzie ładunku elektronowego w wyniku wzbudzenia do stanu  $S_1$ , wyznaczono różnice gęstości elektronowej  $\Delta\rho = \rho(S_1) - \rho(S'_0)$ , gdzie  $\rho(S'_0)$  odpowiada gęstości elektronowej w stanie podstawowym w równowagowej geometrii stanu  $S_1$ . Powierzchnie i przekroje powierzchni różnicy gęstości elektronowej  $\Delta\rho$  dla geometrii w punktach B i C na powierzchni PES, zamieszczono na Rysunku 7.3. W przypadku obu analizowanych stanów  $S_{1(B)}$  i  $S_{1(C)}$ , obserwuje się spadek gęstości elektronowej na pierścieniu korynowym i wzrost gęstości elektronowej wzdłuż osi wiązań aksjalnych. Przy czym wzrost gęstości elektronowej w obszarze wiązań aksjalnych jest mniejszy w przypadku stanu  $S_{1(B)}$  niż  $S_{1(C)}$ . Rozkład różnicy gęstości elektronowej pokazuje, że donacja ładunku elektronowego z pierścienia korynowego następuje nie tylko na atom centralny, ale także na obszar wokół wiązań aksjalnych. Donacja gęstości elektronowej do obszaru wokół wiązań aksjalnych jest większa dla stanu  $S_1$  w minimum energii (punkt C). Wzbudzenie charakteryzujące się tego typu przeniesieniem ładunku określane jest jako typu LSBCT (Ligand to Sigma Bond Charge Transfer) [138].

Rozkład różnicy gęstości elektronowej pozostaje w ścisłym związku z obliczonym rozkładem ładunków NBO. Jak wynika z danych zawartych w Tablicy 7.2, wartość  $\Delta q$  będąca różnicą ładunku pomiędzy całkowitym ładunkiem na atomie lub fragmencie molekuly w stanie wzbudzonym  $S_1$  a ładunkiem  $q'_{S_0}$  wyznaczonym dla stanu podstawowego w równowagowej geometrii stanu  $S_1$ , jest ujemna w przypadku atomu kobaltu i fragmentów odpowiadających ligandom aksjalnym. Natomiast przyjmuje wartość dodatnią dla pierścienia korynowego. Taki rozkład wartości  $\Delta q$  oznacza zmniejszenie ładunku dodatniego na atomie kobaltu oraz odpowiednio: zwiększenie ładunku ujemnego na grupie cyjankowej i zmniejszenie ładunku dodatniego na imidazolu. Jednocześnie znacznie wzrasta sumaryczny ładunek dodatni na pierścieniu korynowym. W Tablicy 7.2 zamieszczono wartości ładunków w stanie  $S_1$  tylko dla geometrii odpowiadającej minimum w punkcie C. W punkcie B, jak pokazują obliczenia, rozkład ładunku jest bardzo podobny. Przedstawione wyniki rozkładu ładunku potwierdzają, że stan  $S_1$  w najniższym energetycznie minimum (punkt C na powierzchni PES) jest stanem typu LMCT/LSBCT.





Rysunek 7.3: Powierzchnie i przekroje powierzchni (w dwóch różnych płaszczyznach) różnicy gęstości elektronowej  $\Delta\rho$  pomiędzy stanem  $S_1$  i  $S_0$  dla dwóch geometrii Im-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-CN<sup>+</sup> odpowiadających położeniu punktu B i C na powierzchni energii potencjalnej stanu  $S_1$ . Kolor żółty (dla powierzchni) i kolor czerwony (na przekrojach) odpowiadają obszarom, w których gęstość elektronowa w stanie wzbudzonym wzrasta (electron space), kolor niebieski odpowiada zmniejszeniu gęstości elektronowej (hole space) w stanie wzbudzonym  $S_1$

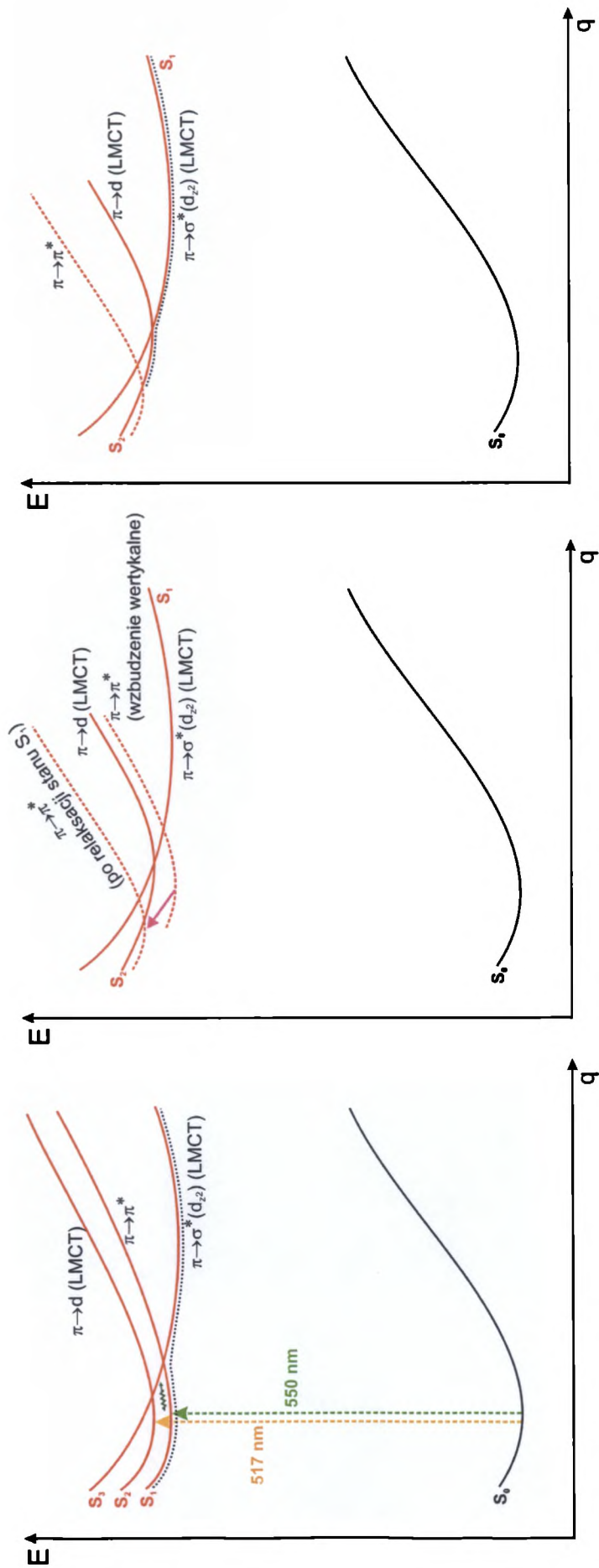
Tablica 7.2: Ładunki NBO na atomach lub fragmentach cząsteczek  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-CN}^+$ ,  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$  i  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Ado}^+$  dla stanu podstawowego i stanu wzbudzonego  $S_1$  w geometrii równowagowej

	$S_0$	$S_1^a$		$\Delta q^b$
	$q_{S_0}$	$q'_{S_0}$	$q_{S_1}$	
$\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-CN}^+$				
Co	0.691	0.851	0.832	-0.019
$C_{CN}$	0.147	0.083	-0.075	-0.159
$N_{Im}$	-0.454	-0.437	-0.491	-0.054
CN	-0.431	-0.495	-0.726	-0.231
Im	0.242	0.240	0.127	-0.113
Koryna	0.499	0.404	0.766	0.362
$\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$				
Co	0.760	0.773	0.891	0.118
$C_{Me}$	-0.711	-0.727	-0.650	0.077
$N_{Im}$	-0.473	-0.473	-0.426	0.046
Me	-0.131	-0.147	-0.032	0.115
Im	0.153	0.172	0.276	0.105
Koryna	0.219	0.202	-0.136	-0.338
$\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Ado}^+$				
Co	0.767	0.782	0.885	0.104
$C_{Ado}$	-0.469	-0.502	-0.415	0.087
$N_{Im}$	-0.471	-0.468	-0.413	0.055
Ado	-0.133	-0.144	0.021	0.165
Im	0.153	0.179	0.291	0.112
Corr	0.213	0.183	-0.198	-0.381

<sup>a)</sup> Dla  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-CN}^+$  ładunki NBO w stanie  $S_1$  dotyczą optymalnej geometrii w punkcie C,  $S_{1(C)}$ .

<sup>b)</sup>  $\Delta q$  – różnica pomiędzy ładunkiem  $q_{S_1}$  w stanie wzbudzonym a ładunkiem  $q'_{S_0}$  dla stanu podstawowego w geometrii stanu wzbudzonego.

Zmiana charakteru stanu  $S_1$  w porównaniu do pierwszego wertykalnego stanu wzbudzonego  $\pi \rightarrow \pi^*$  jest wynikiem relaksacji geometrii połączonej z szeregiem przecięć powierzchni PES nisko leżących stanów wzbudzonych. Schematycznie mechanizm relaksacji przedstawiono na Rysunku 7.4. Molekuła CNCbl wzbudzona kwantem energii o wartości odpowiadającej długości fali 550 nm i 517 nm przechodzi do stanów wzbudzonych  $S_1(\pi \rightarrow \pi^*)$  i  $S_2(\pi \rightarrow d)$ . Na skutek zmian geometrii następuje reorganizacja położenia minimów energii poszczególnych stanów. Ponieważ różnica energii pomiędzy stanami wertykalnymi  $S_1$ ,  $S_2$  i  $S_3$  (również  $S_4$ ) jest mała to w wyniku relaksacji geometrii możliwe jest powstawanie przecięć powierzchni PES, najprawdopodobniej ze stanem  $S_3(\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2}), \pi/d \rightarrow \pi^*)$ . Przecięcia te mogą mieć bardzo małą albo zerową barierę energetyczną. Ostatecznie molekuła pozbywając się nadmiaru energii może znaleźć się na powierzchni PES stanu o charakterze  $\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$ . Ponieważ taki charakter ma zrelaksowany singletowy stan wzbudzony  $S_1$ , to dalsza zmiana geometrii związana jest tylko z osiągnięciem minimum energii tego stanu (Rysunek 7.4, prawy panel).



Rysunek 7.4: Schemat relaksacji nisko leżących stanów wzbudzonych dla  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-CN}^+$ . Panel lewy: wzbudzenia wertykalne, panel środkowy: zmiana położenia powierzchni PES stanów wzbudzonych na skutek relaksacji geometrii, panel prawy: ułożenie powierzchni PES po osiągnięciu minimum energii w stanie  $S_1$ . Schemat opracowano na podstawie obliczonych krzywych energii potencjalnej stanu podstawowego, nisko leżących stanów wertykalnych i krzywych energii potencjalnej dla zoptymalizowanej geometrii stanu  $S_1$  jako funkcji odległości wiązania aksjalnego  $\text{Co-C}_{\text{CN}}$ .  $q$  - współrzędna reprezentująca parametry geometryczne względem których zachodzi relaksacja geometrii

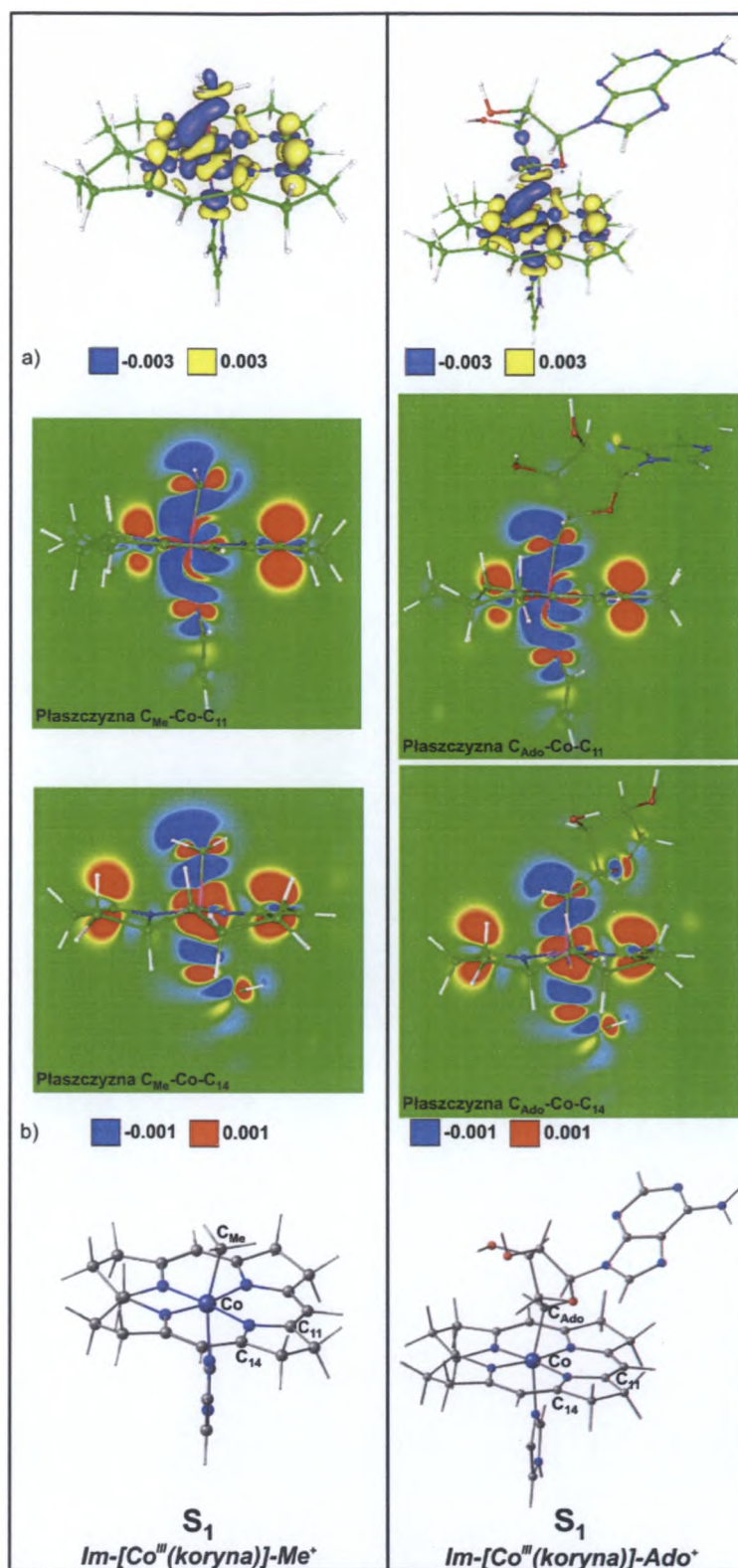
## 7.2 Struktura elektronowa stanu $S_1$ MeCbl i AdoCbl

Stosując podobną metodykę obliczeń jak w przypadku CNCbl, wykonano pełną optymalizację geometrii w stanie wzbudzonym  $S_1$  dla MeCbl i AdoCbl, otrzymując geometrie równowagową odpowiadającą tylko jednemu minimum energii. Wybrane parametry geometryczne zoptymalizowanych struktur MeCbl i AdoCbl zamieszczono w Tablicach 5.2 i 5.3. Geometria równowagowa w stanie wzbudzonym  $S_1$  w przypadku obu badanych struktur charakteryzuje się wydłużonym wiązaniem Co- $C_{Me}$  i Co- $C_{Ado}$ , odpowiednio dla MeCbl i AdoCbl, oraz skróconym wiązaniem Co- $N_{Im}$  w porównaniu do geometrii stanu podstawowego  $S_0$ . Wiązanie Co-C ulega wydłużeniu o 0.02 i 0.04 Å, odpowiednio dla Co- $C_{Me}$  i Co- $C_{Ado}$ . Drugie wiązanie aksjalne Co- $N_{Im}$  skraca się o 0.12 Å w metylokokobalaminie i o 0.15 Å w adenozylokokobalaminie. Porównanie długości wiązania Co-C dla MeCbl (2.004 Å) i AdoCbl (2.060 Å) w równowagowej geometrii stanu  $S_1$  sugeruje, że w stanie wzbudzonym  $S_1$ , podobnie jak w stanie podstawowym  $S_0$ , wiązanie Co- $C_{Ado}$  jest słabsze niż wiązanie Co- $C_{Me}$  w metylokokobalaminie. Najbardziej charakterystyczną zmianą wśród parametrów geometrycznych badanych struktur MeCbl i AdoCbl w porównaniu do geometrii stanu podstawowego jest zmniejszenie wartości kąta walencyjnego pomiędzy wiązaniami aksjalnymi. Kąt ten dla obu badanych kobalamin ulega zmniejszeniu o  $\sim 10^\circ$  w porównaniu do geometrii stanu podstawowego  $S_0$ , tym samym równowagowe struktury w stanie  $S_1$  nie posiadają liniowego układu wiązań aksjalnych Co-C i Co-N.

Struktura elektronowa stanu  $S_1$  obu kobalamin jest podobna i może być określona jako stan typu MLCT, któremu odpowiada wzbudzenie elektronowe o charakterze  $d/\pi \rightarrow \pi^*$  (Tablica 7.1). Przeniesienie ładunku w opisywanym stanie wzbudzonym następuje z atomu kobaltu na orbitale  $\pi^*$  pierścienia korynowego. Należy jednak zwrócić uwagę, że stan ten na skutek niewielkiej domieszki orbitali  $\pi$  koryny do orbitalu HOMO, nie jest "czystym" stanem o charakterze  $d \rightarrow \pi^*$ , ale częściowo również o charakterze  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Wyznaczony rozkład różnicy gęstości elektronowej  $\Delta\rho$  pomiędzy stanami  $S_1$  i  $S_0$  (Rysunek 7.5) potwierdza, że omawiany stan wzbudzony dla metylo- i adenozylokokobalaminy jest stanem z przeniesieniem ładunku typu MLCT. Jak pokazano na Rysunku 7.5, wzdłuż osi wiązań aksjalnych następuje zmniejszenie gęstości elektronowej, natomiast w obszarze pierścienia korynowego gęstość elektronowa w stanie wzbudzonym wzrasta. W przypadku obu badanych kobalamin, rozkład wyznaczonej różnicy gęstości elektronowej jest taki sam i odpowiada donacji ładunku elektronowego z obszaru atomu kobaltu i wiązań aksjalnych na pierścień korynowy. Donacja ta widoczna jest również w rozkładzie ładunków NBO. Jak wynika z danych zamieszczonych w Tablicy 7.2 wartości  $\Delta q$ , odpowiadająca różnicy





Rysunek 7.5: Powierzchnie i przekroje powierzchni (w dwóch różnych płaszczyznach) różnicy gęstości elektronowej  $\Delta\rho$  pomiędzy stanem  $S_1$  i  $S_0$  dla  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$  i  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Ado}^+$ . Kolor żółty (dla powierzchni) i kolor czerwony (na przekrojach) odpowiadają obszarom, w których gęstość elektronowa w stanie wzbudzonym wzrasta (electron space), kolor niebieski odpowiada zmniejszeniu gęstości elektronowej (hole space) w stanie wzbudzonym  $S_1$



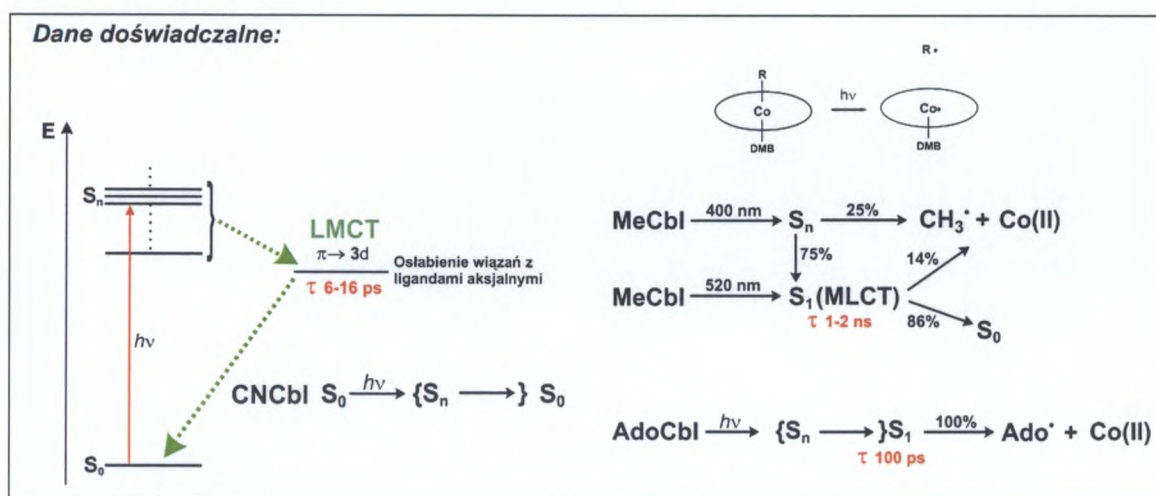
ładunków w stanie wzbudzonym i w stanie podstawowym, jest dodatnia dla atomu kobaltu i fragmentów cząsteczki, które odpowiadają ligandom aksjalnym: Me, Ado, Im. Przyjmuje natomiast wartość ujemną w przypadku pierścienia korynowego. Oznacza to, że w wyniku wzbudzenia elektronowego, w stanie  $S_1$  całkowity ładunek ujemny zlokalizowany na ligandach aksjalnych Me i Ado ulega zmniejszeniu, a ładunek dodatni na atomie kobaltu i grupie imidazolowej powiększa się, jednocześnie pierścień korynowy zmienia swój ładunek z dodatniego na ujemny. Taka zmiana w rozkładzie ładunku w wyniku wzbudzenia elektronowego, odpowiada stanom typu MLCT/SBLCT (SBLCT - Sigma Bond to Ligand Charge Transfer) [138]. Zarówno rozkład różnicy gęstości elektronowej jak i zachowanie się ładunków jest podobne dla obu badanych molekuł - metylokobalaminy i adenozylokobalaminy.

Przedstawione wyniki obliczeń, dotyczące budowy elektronowej i charakteru stanu  $S_1$  badanych modeli kobalaminy, pozostają w dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi [31]. Zgodnie z eksperymentem, najniższy wzbudzony stan elektronowy  $S_1$  jest typu LMCT dla cyjanokobalaminy i MLCT dla metylokobalaminy.

## Rozdział 8

# Fotofizyka i fotochemia CNCbl, MeCbl i AdoCbl

Procesy fotochemiczne zachodzące w cyjano-, metylo- i adenozylokobalaminie były badane eksperymentalnie [31]. Wnioski wynikające z badań eksperymentalnych tych procesów zamieszczono na Rysunku 8.1. Cyjanokobalamina poddana działaniu fali w zakresie



Rysunek 8.1: Dane doświadczalne procesów fotochemicznych kobalaminy [31]

światła widzialnego ulega wzbudzeniu do nisko leżących stanów elektronowych i na drodze bezpromienistego rozproszenia energii przechodzi do krótkożyjącego ( $\tau \sim 6-16$  ps) stanu wzbudzonego typu LMCT( $\pi \rightarrow 3d$ ). Następnie, bezpromieniście, stan ten ulega dezaktywacji do stanu podstawowego  $S_0$ . Cyjanokobalamina w odróżnieniu od pochodnych alkilowych i adenozylokobalaminy nie ulega procesowi fotodysocjacji - jest więc fotostabilna. W przypadku metylokobalaminy, cząsteczka wzbudzona falą światła o długości  $\sim 400$  nm i  $\sim 500$  nm ulega procesowi fotolizy odpowiednio z wydajnością 25% i 14%. W przypadku wzbudzenia światłem o długości fali 400 nm w około 75% następuje bezpromieniste przejście do nisko leżącego stanu elektronowego o charakterze MLCT, którego czas życia wynosi około 1 - 2 ns. Czas życia tego stanu jest znacznie dłuższy niż czas życia

stanu LMCT w cyjanokobalaminie. Przy wzbudzeniu falą światła o długości  $\sim 520$  nm molekula bezpośrednio osiąga nisko leżący stan wzbudzony  $S_1$ . Ze stanu tego zachodzi z  $\sim 14\%$  wydajnością proces fotolizy, natomiast w  $\sim 86\%$  następuje bezpromienista dezaktywacja do stanu podstawowego  $S_0$ . Adenozylokobalamina podobnie jak pochodna metylowa ulega procesowi fotodysocjacji. Jednak w tym przypadku, wydajność tego procesu wynosi około  $100\%$ . Zgodnie z danymi eksperymentalnymi fotoliza grupy adenozyłowej zachodzi z najniższego, wzbudzonego stanu elektronowego o czasie życia 100 ps.

## 8.1 Krzywe energii potencjalnej stanów wzbudzonych MeCbl, AdoCbl i CNCbl

Podstawowym źródłem informacji o zachowaniu się stanów wzbudzonych w procesie fotolitycznej dysocjacji liganda aksjalnego w badanych kobalaminach może być symulacja tego procesu, polegająca na wyznaczeniu energii stanów wzbudzonych przy wydłużaniu wiązania  $\text{Co-C}_R$  ( $R=\text{Me}$ ,  $\text{Ado}$ ,  $\text{CN}$ ). Taka procedura obliczeniowa pozwala na wyznaczenie krzywych energii potencjalnej i badanie zachowania się stanów elektronowych na ścieżce dysocjacji.

Na Rysunku 8.2 zamieszczono wyznaczone metodą TDDFT krzywe energii potencjalnej kilku najniższych stanów singletowych i trypletowych badanych kobalamin. Krzywe otrzymano na podstawie energii wzbudzeń wertykalnych dla zoptymalizowanych geometrii stanu  $S_0$ . Geometrię stanu  $S_0$  przy różnych długościach wiązania  $\text{Co-C}_R$  wyznaczano zmieniając i zamrażając odległość  $\text{Co-C}$  oraz reoptymalizując pozostałe parametry geometryczne cząsteczki.

Zamieszczone na Rysunku 8.2, interesujące z punktu widzenia procesów fotochemicznych, krzywe energii potencjalnej nisko leżących stanów singletowych pokazują, że stany te posiadają wyłącznie charakter wiązający względem wiązania  $\text{Co-C}_R$ . Dla metylo- i adenozylokobalaminy stany  $S_1 - S_4$ , które odpowiadają zakresowi energii wzbudzeń elektronowych dla eksperymentalnego pasma  $\alpha/\beta$ , posiadają zbliżoną energię i wyraźne minima przy odległościach  $\text{Co-C}_{\text{Me}}$  i  $\text{Co-C}_{\text{Ado}}$  bliskich równowagowej geometrii stanu podstawowego  $S_0$ . Jednocześnie krzywe tych stanów nie wykazują przecięć. Przecięcia z wyżej leżącymi stanami elektronowymi można zaobserwować dopiero przy znacznym wydłużeniu wiązania  $\text{Co-C}_{\text{Me}}$  i  $\text{Co-C}_{\text{Ado}}$ . Dla odległości  $\text{Co-C}_{\text{Me}}$  i  $\text{Co-C}_{\text{Ado}}$  w zakresie od  $\sim 1.90$  Å do  $\sim 2.1$  Å, położenie krzywych energii potencjalnej stanów singletowych wykazuje charakterystyczną przerwę energetyczną pomiędzy stanami o energii wzbudzeń w zakresie pasma  $\alpha/\beta$  a stanami wyżej energetycznymi. W przypadku cyjanokobalaminy, krzywe energii trzech pierwszych stanów wzbudzonych  $S_1 - S_3$  mają minima przy odległościach zbliżonych



do równowagowej długości wiązania Co- $C_{CN}$  w stanie podstawowym. Kolejne dwa stany posiadają głębokie minimum przy znacznie większych odległościach, odpowiadających długości wiązania Co- $C_{CN}$  około 2.15 Å. Jednocześnie stany te przy wydłużonym wiązaniu Co- $C_{CN}$  są najniższymi stanami singletowymi. W odróżnieniu od metylo- i adenozylokobalaminy krzywe energii nisko leżących stanów singletowych cyjanokobalaminy wykazują przecięcia przy stosunkowo niewielkim wydłużeniu wiązania aksjalnego od położenia równowagowego.

Spośród obliczonych stanów trypletowych, trzy stany  $T_1 - T_3$  charakteryzują się energią niższą od najniższego stanu singletowego  $S_1$  w przypadku wszystkich trzech badanych kobalaminy. Krzywe energii potencjalnej kolejnych czterech stanów trypletowych  $T_4 - T_7$  metylo- i adenozylokobalaminy położone są pomiędzy stanami singletowymi  $S_1 - S_4$ . W zakresie krótkich odległości Co- $C_{Me}$  i Co- $C_{Ado}$  mają one podobny kształt jak stany singletowe i zbliżoną do nich energię. Minima energii wymienionych stanów trypletowych  $T_1 - T_7$  odpowiadają odległościom Co- $C_{Me}$  i Co- $C_{Ado}$  porównywalnym do odległości dla minimów najniższych stanów singletowych oraz są zbliżone do równowagowej długości wiązania aksjalnego w stanie podstawowym  $S_0$ . W przypadku cyjanokobalaminy zachowanie się najniższych stanów trypletowych  $T_1 - T_5$  względem wydłużania wiązania Co- $C_{CN}$  jest podobne do zachowania się stanów singletowych, przy czym minima tych stanów odpowiadają niższej energii w porównaniu do minimów stanów singletowych.

Jak wynika z rezultatów obliczeń, wśród nisko leżących stanów singletowych brak jest stanu o charakterze niewiążącym, który mógłby prowadzić do dysocjacji wiązania aksjalnego Co- $C_R$ . O ile w przypadku cyjanokobalaminy brak takiego stanu wśród nisko leżących stanów wzbudzonych pozostawałby w zgodzie z doświadczalnie nieustwierdzoną fotolizą wiązania Co- $C_{CN}$  o tyle w przypadku metylo- i adenozylokobalaminy sugeruje, że w mechanizmie fotodysocjacji grupy metylowej i adenozyłowej będą zaangażowane singletowe stany wzbudzone o charakterze wiążącym lub stany trypletowe.

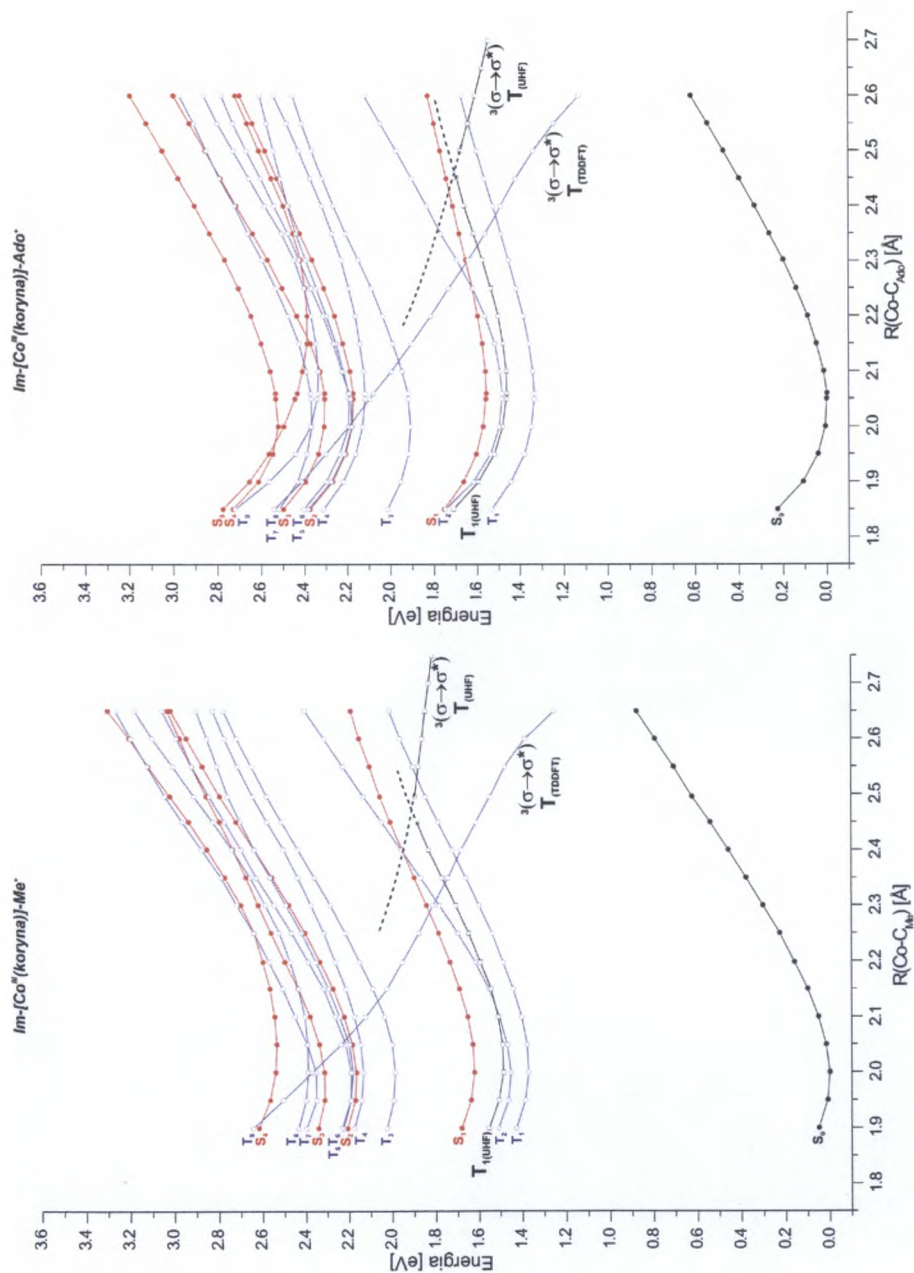
Z punktu widzenia obliczeń teoretycznych, jednym z możliwych mechanizmów jest mechanizm z udziałem repulsywnego stanu trypletowego  $^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ . Spośród obliczonych nisko leżących stanów trypletowych, poprzez połączenie punktów odpowiadających stanowi  $^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ , wyznaczono krzywą energii potencjalnej tego stanu jako funkcję długości wiązania Co- $C_R$  ( $R=Me, Ado, CN$ ). Na Rysunku 8.2 krzywą tą oznaczono jako  $T_{(TDDFT)} ^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ . Dla metylo- i adenozylokobalaminy stan ten znacząco obniża swoją energię ze wzrostem długości wiązania aksjalnego. W zakresie odległości Co- $C_{Me}$  i Co- $C_{Ado}$  od 1.9 Å do ~2.2 Å krzywa energii stanu  $T ^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  przecina krzywe nisko leżących stanów singletowych w punktach bliskich położeniu minimum energii lub przy niewiel-

kim wydłużeniu wiązania aksjalnego od położenia równowagi. W przypadku najniższego stanu singletowego  $S_1$  punkt przecięcia ISC  $S_1/T$   $^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  dla metylo- i adenozylokobalaminy odpowiada podobnej długości wiązania  $\text{Co-C}_{Me}$  i  $\text{Co-C}_{Ado}$ , która wynosi około 2.15 Å. Niezależnie wykonano również obliczenia dla najniższego stanu trypletowego  $T_1$  z zastosowaniem nieograniczonej spinowo metody DFT. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczono krzywa energii potencjalnej tego stanu jako funkcję długości wiązania  $\text{Co-C}_{Me}$  i  $\text{Co-C}_{Ado}$ . Wyznaczone krzywe na Rysunku 8.2 oznaczono jako  $T_{1(UHF)}$  i  $T_{(UHF)}^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ . Krzywa  $T_{1(UHF)}$  dla długości wiązań  $\text{Co-C}_{Me}$  i  $\text{Co-C}_{Ado}$  do  $\sim 2.3$  Å odpowiada stanowi o charakterze  $d/\pi \rightarrow \pi^*$ , który jest podobny do charakteru stanu singletowego  $S_2$  i różni się od stanu  $S_1(d_{xz}/d_{z^2} + \pi \rightarrow \pi^*)$  udziałem w wzbudzeniu orbitalu  $d_{yz}$ . Przy odległościach powyżej wskazanej długości wiązania  $\text{Co-C}_{Me}$  i  $\text{Co-C}_{Ado}$  krzywa energii  $T_{(UHF)}$  najniższego stanu trypletowego opisuje stan niewiążący  $^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ . Zmiana charakteru stanu trypletowego względem wydłużania wiązania aksjalnego  $\text{Co-C}_{Me}$  i  $\text{Co-C}_{Ado}$  potwierdza zachowanie się stanów trypletowych otrzymanych przy zastosowaniu metody TDDFT. Wyznaczenie punktu przecięcia ISC  $S_1/T_{(UHF)}^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  możliwe jest w tym przypadku tylko na drodze interpolacji odcinka krzywej stanu  $T_{(UHF)}^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  do miejsca przecięcia z krzywą stanu  $S_1$ . Wyznaczone tą drogą przecięcia występują przy nieznacznie większych długościach wiązań  $\text{Co-C}_{Me}$  i  $\text{Co-C}_{Ado}$  w porównaniu do otrzymanych punktów przecięć na podstawie rezultatów obliczeń metodą TDDFT.

W przypadku cyjanokobalaminy, wyznaczona z obliczeń metodą TDDFT, krzywa energii potencjalnej repulsywnego stanu trypletowego  $^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  jest znacznie przesunięta w kierunku wyższej energii w porównaniu do położenia tego stanu dla metylo- i adenozylokobalaminy i nie wykazuje przecięć z nisko leżącymi stanami singletowymi oraz trypletowymi. Takie położenie dysocjatywnego stanu trypletowego  $^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  wyklucza możliwość jego udziału w procesie fotolizy z nisko leżących stanów singletowych na drodze przejścia interkombinacyjnego  $S_1/T$  i może być przyczyną bierności fotolitycznej cyjanokobalaminy.

Stosując metodę TDDFT wyznaczono również krzywe energii potencjalnej stanów wzbudzonych metylo- i adenozylokobalaminy dla zoptymalizowanych geometrii stanu wzbudzonego  $S_1$  jako funkcję długości wiązania  $\text{Co-C}_{Me}$  i  $\text{Co-C}_{Ado}$ . Wyznaczone krzywe energii potencjalnej zamieszczono na Rysunku 8.3. Zachowanie się stanu singletowego  $S_1$  i niewiążącego stanu trypletowego  $^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ , odpowiednio dla krzywych oznaczonych jako  $T_{(TDDFT)}$  i  $T_{(UHF)}$  jest bardzo podobne do wyników obliczeń dla wzbudzeń wertykalnych. Widoczną różnicę stanowi jedynie położenie punktów przecięcia krzywych energii potencjalnej wymienionych stanów singletowych i trypletowych. W przypadku





Rysunek 8.3: Krzywe energii potencjalnej wzbudzonych stanów singletowych (kolor czerwony) i trypletowych (kolor niebieski) wyznaczone metodą TDDFT dla zoptymalizowanej geometrii w stanie  $S_1$  kompleksów  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{koryna})]\text{-R}^+$  ( $\text{R}=\text{Me}, \text{Ado}$ ) jako funkcja długości wiązania  $\text{Co-C}_R$ . Symbole S i T oznaczają odpowiednio stan singletowy i trypletowy. Krzywe stanu trypletowego oznaczone  $T_1(\text{UHF})$  i  $T_1(\text{mo})$  ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) otrzymano z obliczeń z zastosowaniem spinowo nieograniczonej metody DFT dla zoptymalizowanych geometrii w stanie  $S_1$

Tablica 8.1: Różnice  $\Delta E$  pomiędzy minimum energii singletowego stanu wzbudzonego  $S_1$  a punktem przecięcia z dysocjatywnym stanem trypletowym ISC  $S_1/T^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  dla zoptymalizowanej geometrii w stanie podstawowym ( $S_0$ ) i pierwszym wzbudzonym stanie singletowym ( $S_1$ )

	$\Delta E$ [kcal/mol]			
	Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Me <sup>+</sup>		Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Ado <sup>+</sup>	
	$S_0$	$S_1$	$S_0$	$S_1$
T(TDDFT)	1.7	4.7	0.2	2.1
T(UHF)	2.3	7.1	0.4	3.9

zoptymalizowanej geometrii w stanie  $S_1$  przecięcie krzywych dla przejścia interkombinacyjnego ISC  $S_1/T^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  występuje przy nieco większych odległościach Co-C<sub>Me</sub> i Co-C<sub>Ado</sub> w porównaniu do wyników obliczeń dla stanów wertykalnych i odpowiada długościom wiązań  $\sim 2.3$  Å i  $\sim 2.4$  Å, odpowiednio dla krzywych T(TDDFT) i T(UHF) w przypadku obu badanych kobalaminy.

Wyznaczone bariery energetyczne przejścia interkombinacyjnego dla metylo- i adenozylokobalaminy zamieszczono w Tablicy 8.1. Prezentowane wartości energii wyznaczono jako różnicę pomiędzy energią w minimum stanu wzbudzonego  $S_1$  dla zoptymalizowanej geometrii w stanie podstawowym i wzbudzonym, a wyznaczonym punktem przecięcia krzywej energii potencjalnej stanu singletowego  $S_1$  z krzywą dysocjatywnego stanu trypletowego  $^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  odpowiednio dla obliczeń metodą TDDFT i spinowo nieograniczoną metodą DFT. Jak wynika z zamieszczonych w Tablicy 8.1 wyznaczonych wartości barier energetycznych przejścia interkombinacyjnego  $S_1/T_1$ , bariera ta niezależnie od zastosowanej metody obliczeń, jest zawsze mniejsza w przypadku adenozylokobalaminy. Wynik ten koreluje z faktem, iż wiązanie aksjalne Co-C<sub>Ado</sub> w adenozylokobalaminie jest nieco słabsze niż wiązanie Co-C<sub>Me</sub> w metylokobalaminie. Różnica doświadczalnych wartości energii dysocjacji liganda aksjalnego dla metylo- i adenozylokobalaminy w stanie podstawowym wynosi  $\sim 7$  kcal/mol [37, 132]. Zgodnie z wynikami obliczeń wiązanie to ulega dalszemu osłabieniu w stanie wzbudzonym  $S_1$ . Różnica w sile wiązania pomiędzy wiązaniami Co-C<sub>Me</sub> i Co-C<sub>Ado</sub> w stanie wzbudzonym  $S_1$ , widoczna jest między innymi w różnicy kształtu krzywej energii potencjalnej tego stanu (Rysunek 8.3). W przypadku adenozylokobalaminy krzywa energii potencjalnej najniższego, wzbudzonego stanu singletowego jest bardziej "płaska" w porównaniu do krzywej tego stanu dla metylokobalaminy, zarówno w przypadku stanu wertykalnego jak i dla zoptymalizowanej geometrii w stanie  $S_1$  (Rysunek 8.2 i 8.3). Kształt krzywej stanu  $S_1$  wskazuje, że wydłużenie wiązania aksjalnego Co-C<sub>Ado</sub> w stanie wzbudzonym  $S_1$  powinno powodować mniejszy wzrost energii niż wydłużenie wiązania Co-C<sub>Me</sub> w metylokobalaminie. Taka różnica w kształcie krzywych energii potencjalnej względem długości wiązania Co-C<sub>Me</sub> i Co-C<sub>Ado</sub> jest przyczyną



obserwowanej różnicy w wysokości bariery przejścia interkombinacyjnego.

Pomimo, że wynikające z obliczeń zachowanie się najniższego stanu singletowego i repulsywnego stanu trypletowego  $^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  względem wydłużenia wiązania aksjalnego Co-C<sub>R</sub> (R=Me, Ado, CN) oraz wyznaczone energie bariery przejścia interkombinacyjnego S<sub>1</sub>/T pozwalają częściowo wytłumaczyć obserwowane eksperymentalnie różnice w właściwościach fotochemicznych badanych kobalaminy, to jednak rezultaty te są niekonsekwentne z badaniami z zastosowaniem metody magnetycznego efektu pola MFE [139]. Badania eksperymentalne nie potwierdzają powstawania par rodnikowych będących produktem homolizy ze stanu trypletowego, tym samym udział niewiążącego stanu  $^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  w mechanizmie fotodysocjacji pozostaje niepotwierdzony na drodze badań eksperymentalnych.

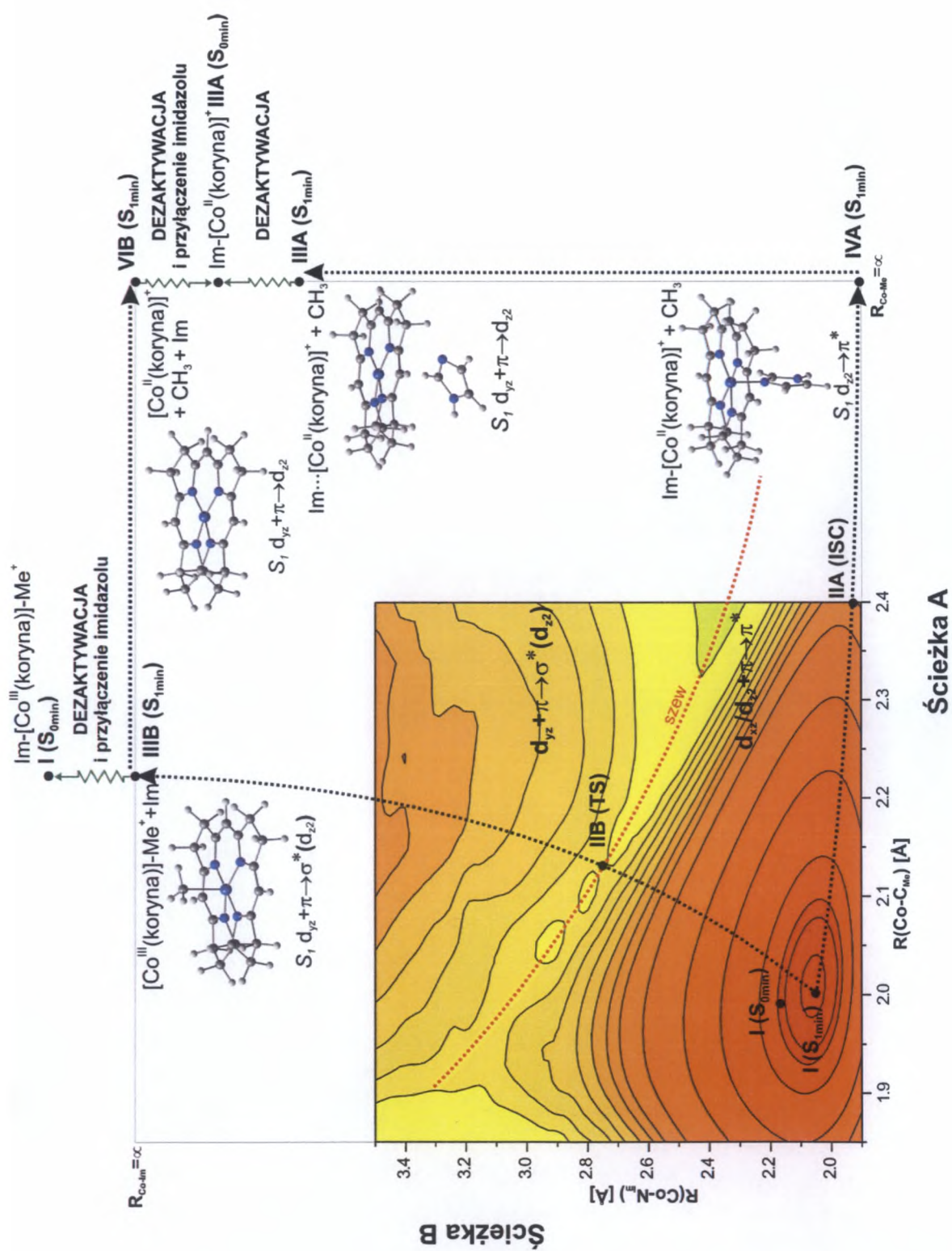
## 8.2 Fotolityczna dysocjacja liganda metylowego i adenozyłowego w MeCbl i AdoCbl

### 8.2.1 Mechanizm fotolizy grupy metylowej w metylokobalaminy

W odróżnieniu od cyjanokobalaminy, w metylokobalaminy ligand aksjalny - grupa metylowa (Me) ulega fotodysocjacji. Na podstawie przeprowadzonych badań teoretycznych zaproponowano mechanizm fotolizy z najniższego stanu wzbudzonego S<sub>1</sub>. Na Rysunku 8.4 przedstawiono schemat mechanizmu oraz zamieszczono powierzchnię energii potencjalnej, wyznaczoną względem długości wiązań aksjalnych Co-C<sub>Me</sub> i Co-N<sub>Im</sub>.

Powierzchnia ta charakteryzuje się jednym głębokim minimum energii, oznaczonym jako I(S<sub>1min</sub>). Charakter stanu S<sub>1</sub> w minimum odpowiada wzbudzeniu typu MLCT( $d \rightarrow \pi^*$ ). Biorąc pod uwagę długości wiązań aksjalnych, punkt I(S<sub>1min</sub>) odpowiadający równowagowej geometrii stanu S<sub>1</sub> jest położony blisko punktu I(S<sub>0min</sub>) dla równowagowej geometrii w stanie podstawowym. Przy większych długościach wiązań Co-C<sub>Me</sub> i Co-N<sub>Im</sub>, powierzchnia PES odpowiada stanowi o innym charakterze niż w minimum I(S<sub>1min</sub>). Stan ten odpowiada wzbudzeniu  $d \rightarrow \sigma^*$  z niewielką domieszką wzbudzeń  $\pi \rightarrow \sigma^*$ , wynikającą z mieszania się orbitalu d kobaltu i orbitalu  $\pi$  pierścienia korynowego. Ponieważ domieszka orbitalu  $\pi$  liganda korynowego jest niewielka, stan elektronowy odpowiadający tej części powierzchni można scharakteryzować jako typu Ligand-Field, LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ).

Kształt wyznaczonej powierzchni PES jest więc wynikiem przecięcia się powierzchni dwóch stanów wzbudzonych MLCT/LF. Stan o charakterze LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ), który odpowiada strukturze elektronowej dla geometrii z wydłużonymi wiązaniami aksjalnymi jest wyższym

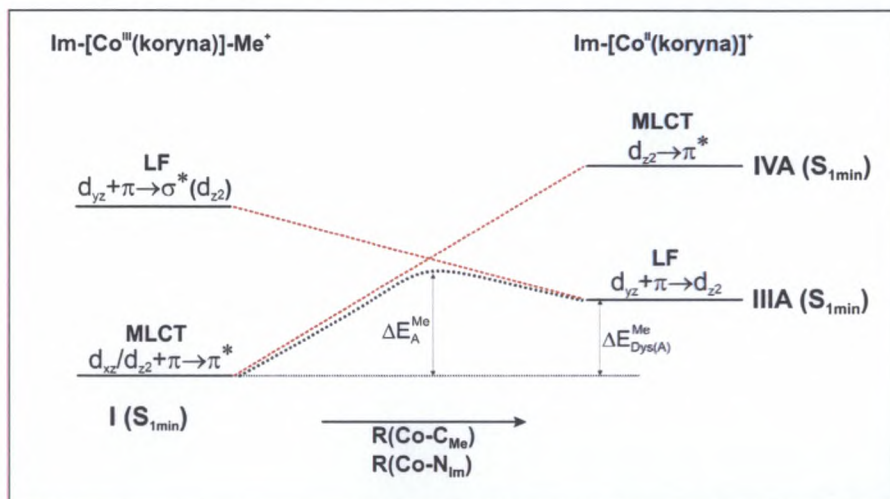


Rysunek 8.4: Powierzchnia energii potencjalnej stanu  $S_1$  dla  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$ , wyznaczona jako funkcja długości wiązań aksjalnych  $\text{Co-C}_{\text{Me}}$  i  $\text{Co-N}_{\text{Im}}$  oraz schemat ścieżek fotochemicznych A i B wraz z opisem produktów fotodysocjacji

stanem wzbudzonym w minimum energii,  $I(S_{1min})$ . Przejście pomiędzy minimum  $I(S_{1min})$  a stanem elektronowym  $d/\pi \rightarrow \sigma^*$ , następuje poprzez punkt IIB(TS) położony na "szwie" wyznaczonym przez przecięcie powierzchni stanów MLCT/LF i wymaga pokonania bariery energetycznej. Analiza kształtu powierzchni w części odpowiadającej wydłużonym wiązaniom aksjalnym, pozwala stwierdzić, że dla wiązania Co-C<sub>Me</sub> stan elektronowy LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ) jest stanem słabo związanym, a dla wiązania Co-N<sub>Im</sub> praktycznie niewiążącym. Pokonanie bariery energetycznej w punkcie IIB(TS) jest więc jednoznaczne z osłabieniem wiązania aksjalnego z grupą metylową i dysocjacja imidazolu. Dysocjacja imidazolu w tym przypadku odpowiada utworzeniu formy *base off* metylokobalaminy w najniższym singletowym stanie wzbudzonym.

W badanym mechanizmie zaproponowano dwie ścieżki fotolizy oznaczone jako A i B. Ścieżka A prowadzi bezpośrednio z minimum  $I(S_{1min})$  na powierzchni PES stanu  $S_1$  do homolitycznej dysocjacji grupy metylowej z utworzeniem produktów: kobal(II)aminy w najniższym wzbudzonym stanie elektronowym (punkt IIIA( $S_{1min}$ )) i rodnika metylowego. Utworzony produkt Im-[Co<sup>II</sup>(koryna)]<sup>+</sup> ulega następnie bezpromienistej dezaktywacji do stanu podstawowego (punkt IIIA( $S_{0min}$ )). Obliczona energia dysocjacji grupy metylowej na modelowanej ścieżce A wynosi 8.2 kcal/mol. Produkt fotolizy w zależności od długości wiązania Co-N<sub>Im</sub> może mieć różny charakter stanu wzbudzonego. Na schemacie (Rysunek 8.4) punkty oznaczone jako IVA i IIIA odpowiadają dwóm różnym stanom wzbudzonym produktu. Stan elektronowy w punkcie IVA( $S_{1min}$ ) można scharakteryzować jako typu MLCT( $d \rightarrow \pi^*$ ). Przy krótkich długościach wiązania aksjalnego Co-N<sub>Im</sub> jest to najniższy wzbudzony stan singletowy produktu fotolizy. Charakter tego stanu odpowiada charakterowi stanu w granicy dysocjacji grupy metylowej wzdłuż krzywej energii potencjalnej przy wydłużaniu wiązania Co-C<sub>Me</sub>. Przejście od punktu IVA do IIIA związane z wydłużaniem wiązania Co-N<sub>Im</sub> prowadzi do zmiany charakteru stanu wzbudzonego w wyniku przecinania się powierzchni energii potencjalnej stanów MLCT( $d \rightarrow \pi^*$ ) i LF( $d \rightarrow d$ ). Przy wydłużonym wiązaniu Co-N<sub>Im</sub> najniższy wzbudzony stan singletowy ma charakter  $d_{yz} + \pi \rightarrow d_{z^2}$ , punkt IIIA( $S_{1min}$ ). Charakter stanu  $S_1$  w tym punkcie odpowiada charakterowi stanu na powierzchni  $S_1$  metylokobalaminy dla wydłużonych wiązań aksjalnych. Zatem, zmiana charakteru stanu wzbudzonego  $S_1$  produktu fotolizy względem wydłużenia wiązania Co-N<sub>Im</sub> jest podobna do zmiany charakteru stanu na powierzchni energii stanu  $S_1$  w MeCbl. Jednocześnie punkt IIIA( $S_{1min}$ ) odpowiada najniższej energii stanu  $S_1$  produktu. Obliczona różnica energii dla równowagowej geometrii w stanach o charakterze  $d_{z^2} \rightarrow \pi^*$  (MLCT, IVA( $S_{1min}$ )) i  $d_{yz} + \pi \rightarrow d_{z^2}$  (LF, IIIA( $S_{1min}$ )) wynosi 8.4 kcal/mol. Ponieważ w minimum energii stanu  $S_1$  metylokobalaminy i produktu foto-

lize charakterystyki stanu wzbudzonego różnią się, to znaczy, że w wyniku wydłużania wiązania Co-C<sub>Me</sub> na ścieżce prowadzącej do jego zerwania także następuje przecięcie stanów o charakterach MLCT( $d \rightarrow \pi^*$ ) i LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ), tym samym proces fotodysocjacji kończy się utworzeniem produktu w minimum energii jego stanu S<sub>1</sub> (punkt IIIA(S<sub>1min</sub>)). W sposób schematyczny przecięcia omawianych stanów wzbudzonych przedstawiono na Rysunku 8.5.



Rysunek 8.5: Schemat przecinania się stanów wzbudzonych o charakterze  $d \rightarrow \pi^*$  i  $d \rightarrow \sigma^*$  na ścieżce A mechanizmu fotolizy w trakcie wydłużania wiązania aksjalnego Co-C<sub>Me</sub>

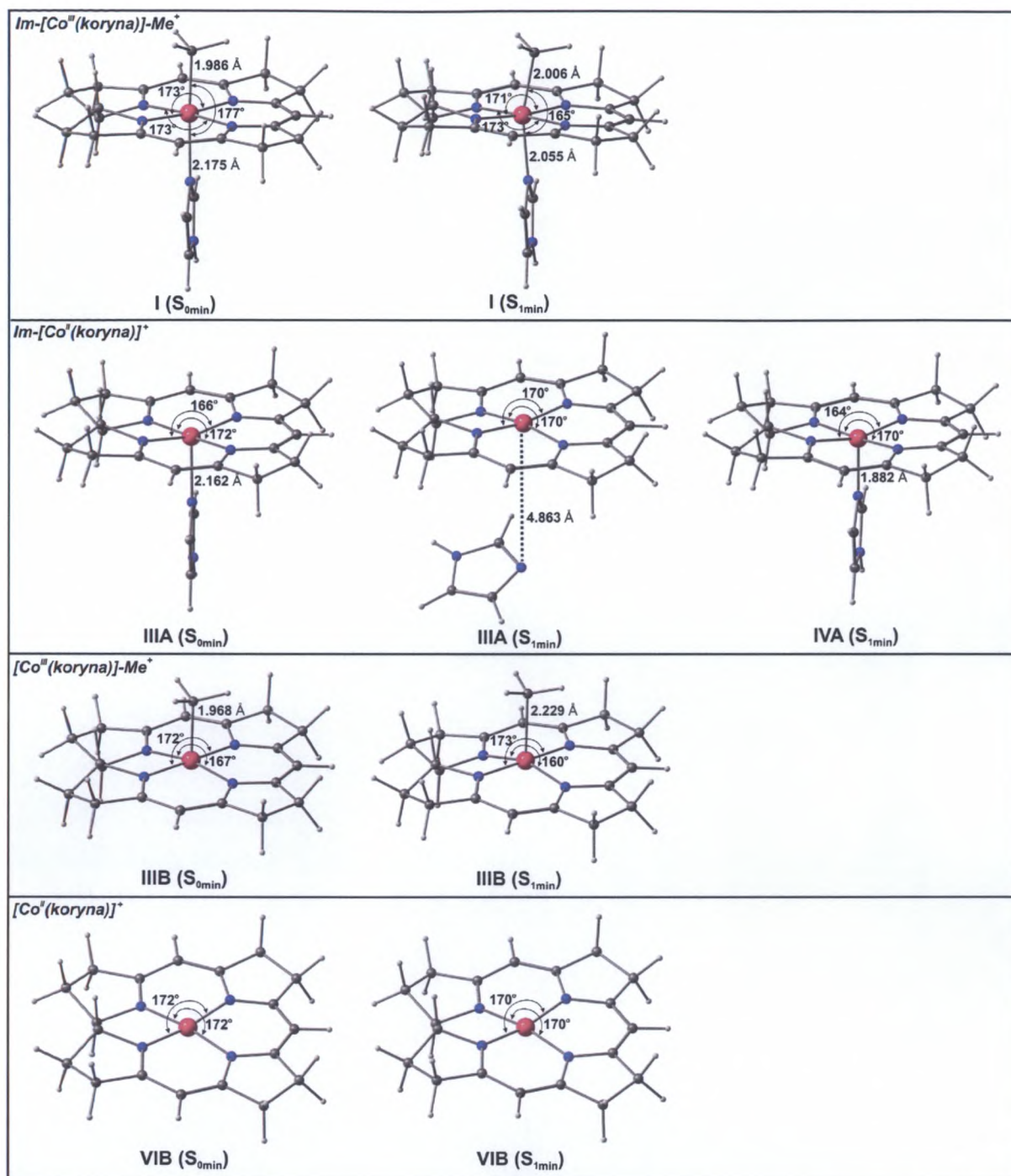
Ścieżka B procesu fotolizy (Rysunek 8.4) opiera się na powstaniu produktu przejściowego ([Co<sup>III</sup>(koryna)]-Me<sup>+</sup>, punkt IIB(S<sub>1min</sub>)) będącego formą *base off* metylokobal(III)aminy w stanie wzbudzone. Utworzenie formy *base off* na ścieżce B wymaga pokonania bariery energetycznej, związanej z przejściem od minimum stanu S<sub>1</sub> MeCbl do punktu przecięcia się powierzchni PES stanów elektronowych MLCT i LF. Obliczona, najniższa bariera energetyczna związana z tym przecięciem wynosi 10.9 kcal/mol (Rysunek 8.9). Osiągnięcie punktu IIB(TS) następuje przez wydłużenie wiązań aksjalnych Co-N<sub>Im</sub> i Co-C<sub>Me</sub>. Przy czym, wiązanie Co-C<sub>Me</sub> ulega wydłużeniu w mniejszym stopniu (do ~2.1 Å) niż wiązanie Co-N<sub>Im</sub> (do ~2.7 Å). Pokonanie wymienionej bariery prowadzi do dysocjacji imidazolu. Produktem końcowym tego etapu na ścieżce B będzie forma *base off* metylokobal(III)aminy w najniższym stanie wzbudzone S<sub>1</sub>. W granicy dysocjacji imidazolu, charakter stanu S<sub>1</sub> formy *base off* jest taki sam jak charakter stanu elektronowego po przekroczeniu bariery w punkcie IIB, czyli  $d_{yz} + \pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$ . Utworzona po odłączeniu imidazolu forma *base off* w stanie wzbudzone może ulec na drodze konwersji wewnętrznej, dezaktywacji do stanu podstawowego. Następnie poprzez przyłączenie imidazolu odtwarzana jest forma *base on* MeCbl w stanie podstawowym (punkt I(S<sub>0min</sub>)). Równocześnie ze stanu S<sub>1</sub> formy *base off*, możliwa jest także dysocjacja grupy metylowej i utworzenie produktu [Co<sup>II</sup>(koryna)]<sup>+</sup> z całkowicie zdysocjowanymi ligandami aksjalnymi



- punkt VIB( $S_{1min}$ ). W granicy dysocjacji grupy metylowej charakter najniższego stanu wzbudzonego  $S_1$  produktu VIB( $S_{1min}$ ) jest taki sam jak wyjściowy stan elektronowy formy *base off*. Ostatecznie, obie proponowane ścieżki A i B, w wyniku konwersji wewnętrznej najniższego stanu wzbudzonego  $S_1$  produktów IIIA( $S_{1min}$ ) i VIB( $S_{1min}$ ), będą prowadzić do otrzymania końcowego produktu fotolizy, IIIA( $S_{0min}$ ).

Dla wszystkich produktów fotolizy wykonano optymalizację geometrii w stanie podstawowym  $S_0$  i w stanie wzbudzonym  $S_1$ . Zoptymalizowane struktury oraz wybrane wartości parametrów geometrycznych wiązań aksjalnych i ekwatorialnych zamieszczono na Rysunku 8.6. Dla produktu powstającego na ścieżce A badanego mechanizmu, wyznaczono dwie równowagowe geometrie w stanie  $S_1$  - struktury IIIA i IVA. Geometria produktu oznaczona jako IVA( $S_{1min}$ ) charakteryzuje się krótkim wiązaniem Co- $N_{Im}$  (1.88 Å) oraz wyraźnie zmniejszonym kątem walencyjnym wiązań ekwatorialnych pomiędzy atomem kobaltu i naprzeciwległymi atomami azotu pierścienia korynowego. Wartości tych kątów wynoszą odpowiednio 170° i 164° i są zbliżone do wartości dla równowagowej geometrii produktu w stanie podstawowym, IIIA( $S_{0min}$ ). Wyznaczona struktura geometryczna stanu podstawowego charakteryzuje się jednak znacznie dłuższym wiązaniem aksjalnym Co- $N_{Im}$  w porównaniu do równowagowej długości tego wiązania w stanie  $S_1$  struktury IVA( $S_{1min}$ ). Długość tego wiązania w stanie podstawowym wynosi 2.16 Å i jest podobna do długości wiązania Co- $N_{Im}$  w stanie  $S_0$  metylokobalaminy, I( $S_{0min}$ ). Wyraźnie widoczna różnica w wartościach kątów walencyjnych  $N_{koryna}$ -Co-  $N_{koryna}$  pomiędzy produktem fotolizy a metylokobalamina, wskazuje, że w przypadku produktu płaszczyzna ekwatorialna w obrębie atomu kobaltu ulega znacznemu odkształceniu, zarówno w stanie podstawowym jak i wzbudzonym. Geometria w stanie wzbudzonym  $S_1$  struktury oznaczonej jako IIIA( $S_{1min}$ ) odpowiada w zasadzie strukturze ze zdysocjowanym imidazolem i jest podobna do geometrii kobal(II)aminy bez ligandów aksjalnych - produkt VIB( $S_{1min}$ ). Odległość Co- $N_{Im}$  wynosi w tym przypadku  $\sim 4.9$  Å, a położenie pierścienia imidazolu wskazuje na elektrostatyczny charakter oddziaływania. Należy również zwrócić uwagę, na podobieństwo geometrii stanu podstawowego i stanu wzbudzonego  $S_1$  produktu VIB.

W przypadku produktu IIIB, który formalnie można uznać za formę *base off* metylokobalaminy, zoptymalizowana geometria stanu podstawowego charakteryzuje się długością wiązania Co- $C_{Me}$  podobną do długości tego wiązania w stanie podstawowym metylokobalaminy, I( $S_{0min}$ ). Zoptymalizowana długość wiązania wynosi odpowiednio 1.97 Å i 1.99 Å. Charakterystyczną różnicą w geometrii produktu IIIB w porównaniu do metylokobalaminy jest zmniejszenie o około 6° wartości jednego kąta walencyjnego pomiędzy wiązaniami ekwatorialnymi  $N_{koryna}$ -Co-  $N_{koryna}$ . Dla zoptymalizowanej



Rysunek 8.6: Geometria wiązań aksjalnych i ekwatorialnych w stanie podstawowym S<sub>0</sub> i stanie wzbudzo-  
nym S<sub>1</sub> zoptymalizowanych struktur substratu (I) i produktów (IIIA, IVA, IIIB, VIB) procesu fotolizy  
grupy metylowej

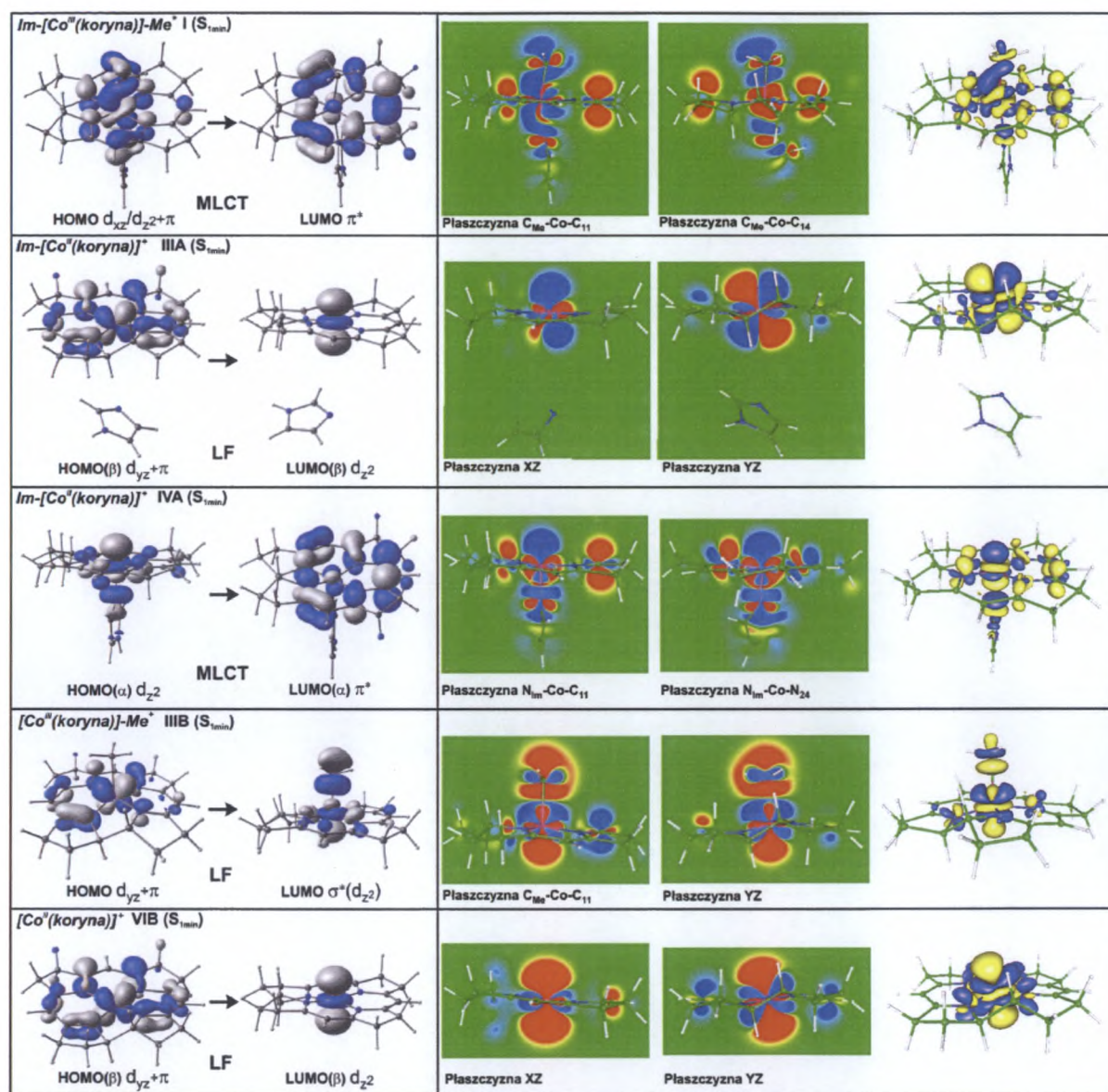
geometrii produktu IIIB w stanie wzbudzo-  
nym S<sub>1</sub>, IIIB(S<sub>1min</sub>), stwierdza się wydłużenie  
wiązania aksjalnego Co-C<sub>Me</sub> o około 0.26 Å i dalsze zwiększenie kąta walencyjnego  
N<sub>koryna</sub>-Co- N<sub>koryna</sub> o około 7° w porównaniu do geometrii stanu podstawowego. Tak  
więc dysocjacja imidazolu powoduje odkształcenie płaszczyzny ekwatorialnej w obrębie  
atomu centralnego, w porównaniu do geometrii metylokobalaminy (substratu), zarówno  
w przypadku stanu podstawowego S<sub>0</sub> jak i wzbudzonego S<sub>1</sub>, przy czym odkształcenie

to jest większe w stanie wzbudzonym. Znaczna zmiana danego parametru geometrycznego w stanie wzbudzonym w porównaniu do stanu podstawowego z reguły odpowiada współrzędnej biorącej udział w bezpromienistej dezaktywacji stanu wzbudzonego. Różnica w długości wiązania Co-C<sub>Me</sub> dla produktu IIIB w stanie podstawowym S<sub>0</sub> i w stanie wzbudzonym S<sub>1</sub>, może świadczyć iż w stanie wzbudzonym forma *base off*, IIIB(S<sub>1min</sub>), charakteryzuje się osłabieniem tego wiązania aksjalnego, a znaczne ugięcie układu wiązań N<sub>koryna</sub>-Co- N<sub>koryna</sub> wskazuje, że współrzędna ta będzie stanowić współrzędna aktywna w procesie konwersji wewnętrznej.

W celu określenia charakterów stanu wzbudzonego S<sub>1</sub> produktów fotolizy, przeanalizowano postać orbitali HOMO i LUMO biorących udział w wzbudzeniu elektronowym oraz wyznaczono różnicę gęstości elektronowej  $\Delta\rho$  pomiędzy stanami S<sub>1</sub> i S<sub>0</sub>. Wyznaczone izopowierzchnie orbitali molekularnych i różnicy gęstości elektronowej zamieszczono na Rysunku 8.7. Stan elektronowy produktu Im-[Co<sup>II</sup>(koryna)]<sup>+</sup>, IIIA(S<sub>1min</sub>), powstałego w wyniku bezpośredniej dysocjacji grupy metylowej na ścieżce A badanego mechanizmu, można scharakteryzować jako stan typu LF(d → d<sub>z<sup>2</sup></sub>). Podobnie, jako stan elektronowy typu LF(d → d<sub>z<sup>2</sup></sub>), można opisać stan wzbudzony S<sub>1</sub> kobal(II)aminy z całkowicie zdysocjowanymi ligandami aksjalnymi, VIB(S<sub>1min</sub>). Analogicznie, dla formy *base off* metylokobalaminy powstającej na ścieżce B w wyniku odłączenia liganda imidazolowego, IIIB(S<sub>1min</sub>), stan wzbudzony S<sub>1</sub> można określić jako typu LF(d → σ\*(d<sub>z<sup>2</sup></sub>)). Zatem struktury elektronowe stanu wzbudzonego S<sub>1</sub>, produktu fotolizy grupy metylowej na ścieżce A i B oraz struktura elektronowa formy *base off* metylokobalaminy, są podobne oraz jednocześnie odpowiadają innemu charakterowi stanu niż wyjściowy stan S<sub>1</sub> w minimum energii I(S<sub>1min</sub>). Dla wszystkich wyżej wymienionych stanów wzbudzonych S<sub>1</sub> typu LF, orbitale HOMO biorące udział w wzbudzeniu elektronowym zawierają pewien wkład orbitali π pierścienia korynowego (Rysunek 8.7). Jednakże jak pokazuje rozkład różnicy gęstości elektronowej  $\Delta\rho$ , w rozważanych stanach zmiana gęstości elektronowej w wyniku wzbudzenia jest bardzo mała w obszarze pierścienia korynowego. Tym samym, udział orbitali liganda korynowego w wzbudzeniu elektronowym w stanach S<sub>1</sub> LF jest raczej niewielki.

Na Rysunkach 8.8 i 8.9 zamieszczono wyznaczone profile energetyczne procesów fotochemicznych odpowiednio dla ścieżki A i B badanego mechanizmu. Obliczona wartość energii wzbudzenia wertykalnego do najniższego stanu elektronowego S<sub>1</sub>, I(S<sub>0min</sub>)(FC), wynosi 2.26 eV, co odpowiada długości fali 547 nm. Energia tego wzbudzenia mieści się w zakresie eksperymentalnego pasma absorbcyjnego α/β z maksimum absorpcji przy długości fali ~528 nm (2.35 eV). Ponieważ charakter wertykalnego i zrelaksowanego stanu S<sub>1</sub> jest taki sam, oznacza to, iż po wzbudzeniu wertykalnym cząsteczka metylokobalaminy

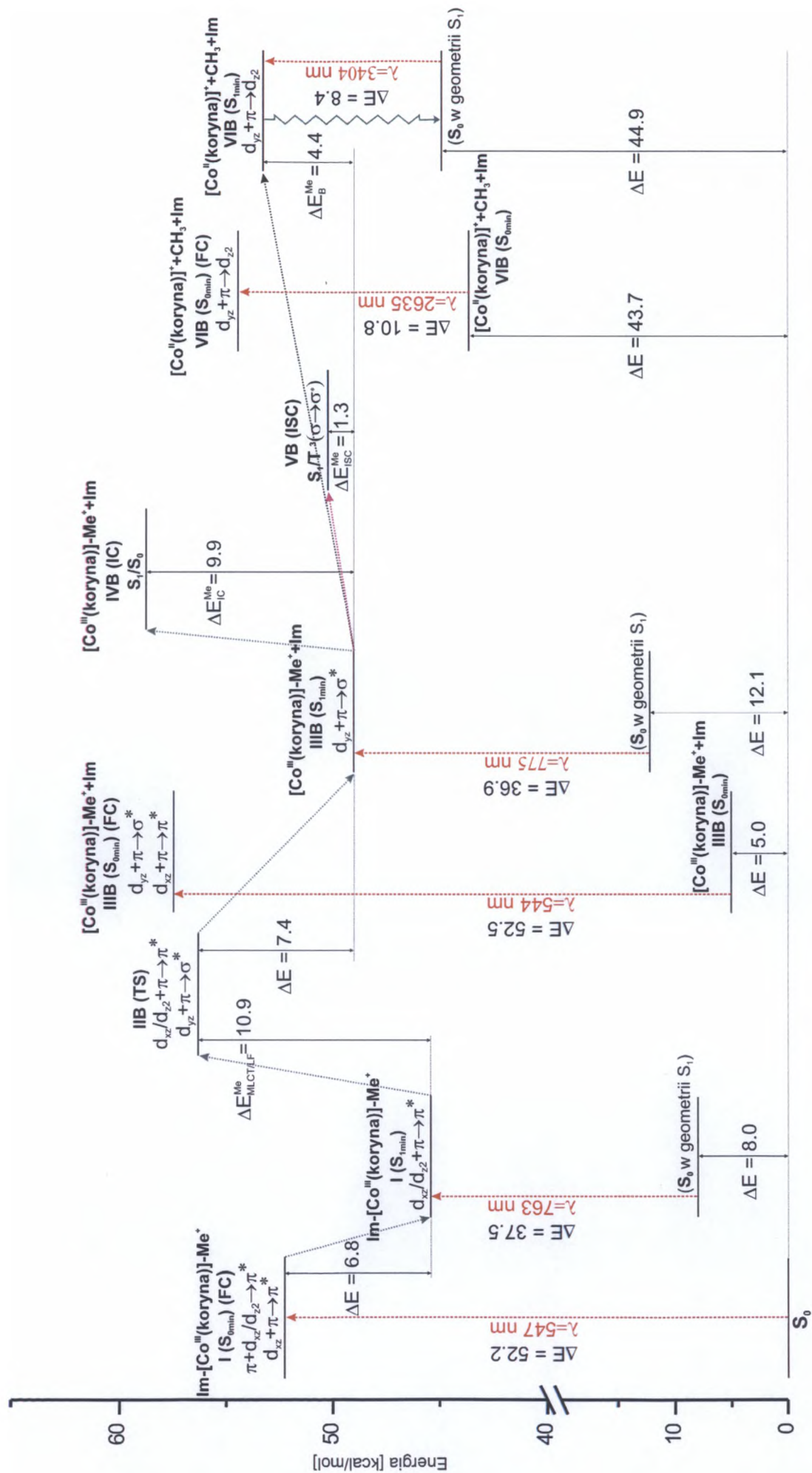




Rysunek 8.7: Orbitale molekularne HOMO i LUMO dla wzbudzenia elektronowego w zoptymalizowanej geometrii stanu S<sub>1</sub> oraz izopowierzchnie i przekroje izopowierzchni wzdłuż wiązań aksjalnych (w dwóch różnych płaszczyznach) różnicy gęstości elektronowej  $\Delta\rho$  pomiędzy stanami S<sub>1</sub> i S<sub>0</sub> dla substratu i produktów fotolizy grupy metylowej. Kolor żółty (dla powierzchni) i kolor czerwony (na przekrojach) odpowiadają obszarom, w których gęstość elektronowa w stanie wzbudzonym wzrasta (electron space), kolor niebieski odpowiada zmniejszeniu gęstości elektronowej (hole space) w stanie wzbudzonym S<sub>1</sub>.







Rysunek 8.9: Diagram energetyczny reakcji fotochemicznej na ścieżce B dla  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$  (FC - wzbudzenie wertykalne zgodnie z regułą Francka-Condon, ISC - przejście interkombinacyjne  $S_1/T_1$ , IC - konwersja wewnętrzna  $S_1/S_0$ , TS - stan przejściowy)

bezpośrednio na drodze relaksacji geometrii osiąga minimum energii w stanie wzbudzonym  $S_1$ ,  $I(S_{1min})$ . Nie można jednak wykluczyć, że w wyniku absorpcji kwantu energii w zakresie pasma  $\alpha/\beta$  możliwe jest wzbudzenie do wyższego stanu singletowego, prawdopodobnie  $S_2$ . W przypadku wzbudzeń wertykalnych, cztery spośród obliczonych nisko leżących stanów singletowych  $S_1 - S_4$  mają zbliżoną energię i podobny charakter (Tablica 6.2, Rysunek 8.2). Wymienione stany można scharakteryzować jako typu MLCT( $d \rightarrow \pi^*$ ), w których wzbudzenie elektronowe następuje z zajętych orbitali d kobaltu, a mianowicie  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{z^2}$  i  $d_{x^2-y^2}$ , na orbital antywiązący  $\pi^*$  liganda korynowego. Jak wynika z zamieszczonych rezultatów w Tablicy 6.2, stany te mają mieszany charakter z udziałem pojedynczych wzbudzeń  $d \rightarrow \pi^*$  z różnych orbitali d atomu kobaltu. Zakładając, że w wyniku absorpcji fali o długości odpowiadającej położeniu pasma  $\alpha/\beta$ , następuje wzbudzenie do stanu elektronowego wyższego niż  $S_1$ , to biorąc pod uwagę iż stany te mają zbliżoną energię, na drodze relaksacji geometrii poprzez przecięcia powierzchni PES, możliwe jest przejście z wyższego stanu singletowego do stanu  $S_1$  w minimum energii,  $I(S_{1min})$ . Stan  $S_1$  MLCT( $d \rightarrow \pi^*$ ), którego struktura elektronowa została opisana w Rozdziale 7.2, jest wyjściowym stanem wzbudzonym dla ścieżek A i B mechanizmu fotolizy.

W przypadku ścieżki A, trzy wyznaczone bariery energetyczne będą decydować o mechanizmie fotodysocjacji grupy metylowej (Rysunek 8.8), a mianowicie bariera przejścia interkombinacyjnego  $S_1/T^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  o obliczonej wartości  $\Delta E = 7.1$  kcal/mol, oraz dwie wyznaczone energie dysocjacji  $\Delta E = 16.6$  kcal/mol i  $\Delta E_{Dys(A)}^{Me} = 8.2$  kcal/mol, które odpowiadają fotolizie do produktu w stanie wzbudzonym o różnym charakterze, IVA( $S_{1min}$ ) i IIIA( $S_{1min}$ ). Dysocjacja grupy metylowej poprzez przejście interkombinacyjne  $S_1/T^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  nie znajduje potwierdzenia w badaniach eksperymentalnych, zgodnie z którymi fotoliza wiązania Co- $C_{Me}$  w metylokobalaminie zachodzi wyłącznie z udziałem stanu singletowego [139]. O ile wyznaczona energia bariery przejścia interkombinacyjnego, dopuszcza możliwość udziału dysocjatywnego stanu trypletowego  $^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  w mechanizmie fotolitycznego zerwania wiązania Co- $C_{Me}$ , to jednak najprawdopodobniej w wyniku zbyt słabego sprzężenia spinowo - orbitalnego przejście interkombinacyjne  $S_1/T^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  nie jest efektywne.

Ostatecznie jedynie możliwą drogą fotodysocjacji grupy metylowej jest zerwanie wiązania poprzez jego wydłużanie na powierzchni energii potencjalnej stanu singletowego  $S_1$ . Wyznaczone w obliczeniach energie dysocjacji do stanów wzbudzonych produktu fotolizy, oznaczone jako IIIA( $S_{1min}$ ) i IVA( $S_{1min}$ ) nie decydują jednak bezpośrednio o energetyce procesu fotolizy na ścieżce A omawianego mechanizmu. Energetyka tego procesu będzie ostatecznie zdeterminowana wysokością bariery  $\Delta E_A^{Me}$  wynikającej z przecinania

się powierzchni stanów wzbudzonych o charakterze MLCT i LF (Rysunek 8.5). Wyznaczenie wartości tej bariery nie jest jednak możliwe na drodze obliczeń metodą DFT. Przy większych odległościach pomiędzy atomem kobaltu a grupa metylowa (od  $\sim 2.6$  Å), co odpowiada wydłużeniu wiązania Co-C<sub>Me</sub> do postulowanego punktu przecięcia stanów, funkcja falowa DFT nie opisuje poprawnie struktury elektronowej. Jedynie na podstawie analizy energii stanów wzbudzonych w punkcie początkowym procesu fotolizy, czyli minimum energii stanu S<sub>1</sub> MeCbl, I(S<sub>1min</sub>), oraz w punkcie końcowym odpowiadającym stanom wzbudzonym MLCT i LF produktu fotolizy, możliwe jest stwierdzenie, że wysokość postulowanej bariery winna być nieznacznie większa od wyznaczonej energii dysocjacji  $\Delta E_{\text{Dys(A)}}^{\text{Me}} = 8.2$  kcal/mol, odpowiadającej powstaniu produktu fotolizy w stanie wzbudzonym o charakterze LF(d  $\rightarrow$  d<sub>z<sup>2</sup></sub>), IIIA(S<sub>1min</sub>).

Ponieważ obliczona wartość energii wzbudzenia dla zoptymalizowanej geometrii stanu S<sub>1</sub> produktu IIIA(S<sub>1min</sub>) jest mała i wynosi 8.4 kcal/mol, stan ten powinien łatwo w wyniku termicznego rozpraszania energii ulec bezpromienistej dezaktywacji do stanu podstawowego z utworzeniem ostatecznego produktu fotolizy na ścieżce A.

Pierwszym etapem reakcji fotochemicznej na ścieżce B jest przejście wzbudzonego układu przez barierę energetyczną IIB(TS), pomiędzy stanami o charakterze MLCT(d  $\rightarrow$   $\pi^*$ ) i LF(d  $\rightarrow$   $\sigma^*$ ) na powierzchni stanu S<sub>1</sub> MeCbl (Rysunek 8.4 i 8.9). Obliczona wartość energii tej bariery wynosi  $\Delta E_{\text{MLCT/LF}}^{\text{Me}} = 10.9$  kcal/mol. Zmiana stanu elektronowego na stan wzbudzony typu LF prowadzi do dysocjacji liganda aksjalnego - imidazolu i powstania formy *base off* MeCbl w najniższym singletowym stanie wzbudzonym, IIB(S<sub>1min</sub>). Zgodnie z wynikami obliczeń, stan wzbudzony S<sub>1</sub> formy *base off* na drodze energetycznie efektywnej konwersji wewnętrznej będzie ulegał bezpromienistej dezaktywacji do stanu podstawowego, IVB(IC). Z wymienionego stanu możliwa jest również fotoliza grupy metylowej prowadząca do utworzenia produktu - kobal(II)aminy w stanie wzbudzonym S<sub>1</sub>, VIB(S<sub>1min</sub>). Wyznaczona w obliczeniach energia bariery konwersji wewnętrznej wynosi  $\Delta E_{\text{IC}}^{\text{Me}} = 9.9$  kcal/mol, natomiast obliczona energia dysocjacji grupy metylowej na ścieżce B wynosi  $\Delta E_{\text{B}}^{\text{Me}} = 4.4$  kcal/mol. Rezultaty obliczeń dotyczące fotolizy na ścieżce B wskazują, że w przypadku formy *base off* MeCbl homolityczne zerwanie wiązania Co-C<sub>Me</sub> możliwe jest również poprzez repulsywny stan trypletowy, VB(ISC). Obliczona energia bariery  $\Delta E_{\text{ISC}}^{\text{Me}}$  przejścia międzysystemowego S<sub>1</sub>/T <sup>3</sup>( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) wynosi 1.3 kcal/mol. Mechanizm konwersji wewnętrznej oraz fotodysocjacji liganda metylowego dla formy *base off* MeCbl bardziej szczegółowo zostanie przedyskutowany w dalszej części pracy.

Istotnym elementem mechanizmu fotochemicznego na ścieżce B jest energetycznie efektywny proces konwersji wewnętrznej  $S_1/S_0$  formy *base off*, w wyniku którego możliwy jest powrót do stanu podstawowego  $S_0$  z odtworzeniem formy *base on* metylokobalaminy, niezależnie od zachodzącego procesu fotolizy. Ścieżka B proponowanego mechanizmu jest więc odpowiedzialna za obserwowaną eksperymentalnie dezaktywację stanu MLCT. Należy zwrócić uwagę, że zgodnie z wyznaczonym profilem energetycznym ścieżki B o "otwarcu" drogi do dezaktywacji stanu  $S_1$  MeCbl decyduje wysokość bariery energetycznej  $\Delta E_{MLCT/LF}^{Me}$  (Rysunek 8.9). Jest więc bardzo prawdopodobne, że eksperymentalnie wyznaczona energetyka procesu dezaktywacji stanu  $S_1$  w proponowanym mechanizmie odpowiada raczej barierze  $\Delta E_{MLCT/LF}^{Me}$  niż barierze konwersji wewnętrznej  $\Delta E_{IC}^{Me}$ . Tym bardziej, że obliczona wysokość bariery  $\Delta E_{MLCT/LF}^{Me}$  (10.9 kcal/mol) jest bliska doświadczalnej wartości bariery dezaktywacji stanu  $S_1$  MeCbl, która wynosi  $\sim 11$  kcal/mol [31].

Należy zaznaczyć, że wyznaczone energie  $\Delta E_{IC}^{Me}$  i  $\Delta E_B^{Me}$  uniemożliwiają przeprowadzenie ilościowej interpretacji eksperymentalnych danych wydajności procesu fotolizy. Najprawdopodobniej wyznaczona energia bariery  $\Delta E_{IC}^{Me}$  oraz obliczona energia dysocjacji  $\Delta E_B^{Me}$  są obarczone błędem wynikającym z zastosowanej metody obliczeniowej i metodyki obliczeń. Przewiduje się, że jeżeli zajście procesu konwersji wewnętrznej uwarunkowane jest wysokością bariery  $\Delta E_{MLCT/LF}^{Me}$  to energia bariery  $\Delta E_{IC}^{Me}$  może być zbliżona lub mniejsza od wartości energii relaksacji przejścia do stanu  $S_1$  formy *base off* po przekroczeniu bariery MLCT/LF na powierzchni stanu  $S_1$  MeCbl ( $\sim 7.5$  kcal/mol, IIB(TS)  $\rightarrow$  IIIB( $S_{1min}$ ) na Rysunku 8.9). Jednocześnie energia dysocjacji  $\Delta E_B^{Me}$ , powinna być porównywalna lub większa od wysokości bariery  $\Delta E_{IC}^{Me}$ .

W zaproponowanym dwuścieżkowym mechanizmie homolitycznej fotodysocjacji grupy metylowej, o współbieżności procesów na ścieżce A i B, zgodnie z wynikami obliczeń decyduje porównywalna energia barier  $\Delta E_A^{Me}$  i  $\Delta E_{MLCT/LF}^{Me}$ . Uwarunkowana zależnością  $\Delta E_A^{Me} \approx \Delta E_{MLCT/LF}^{Me}$  równoczesna aktywność procesów na ścieżce A i B badanego mechanizmu, pozostaje w dobrej zgodności z eksperymentalnie stwierdzoną fotochemiczną aktywnością metylokobalaminy polegającą na współwystępowaniu fotolizy grupy metylowej i procesu bezpromienistej dezaktywacji stanu  $S_1$ .

### 8.2.2 Mechanizm fotolizy grupy adenozyłowej w adenozyłokobalaminie

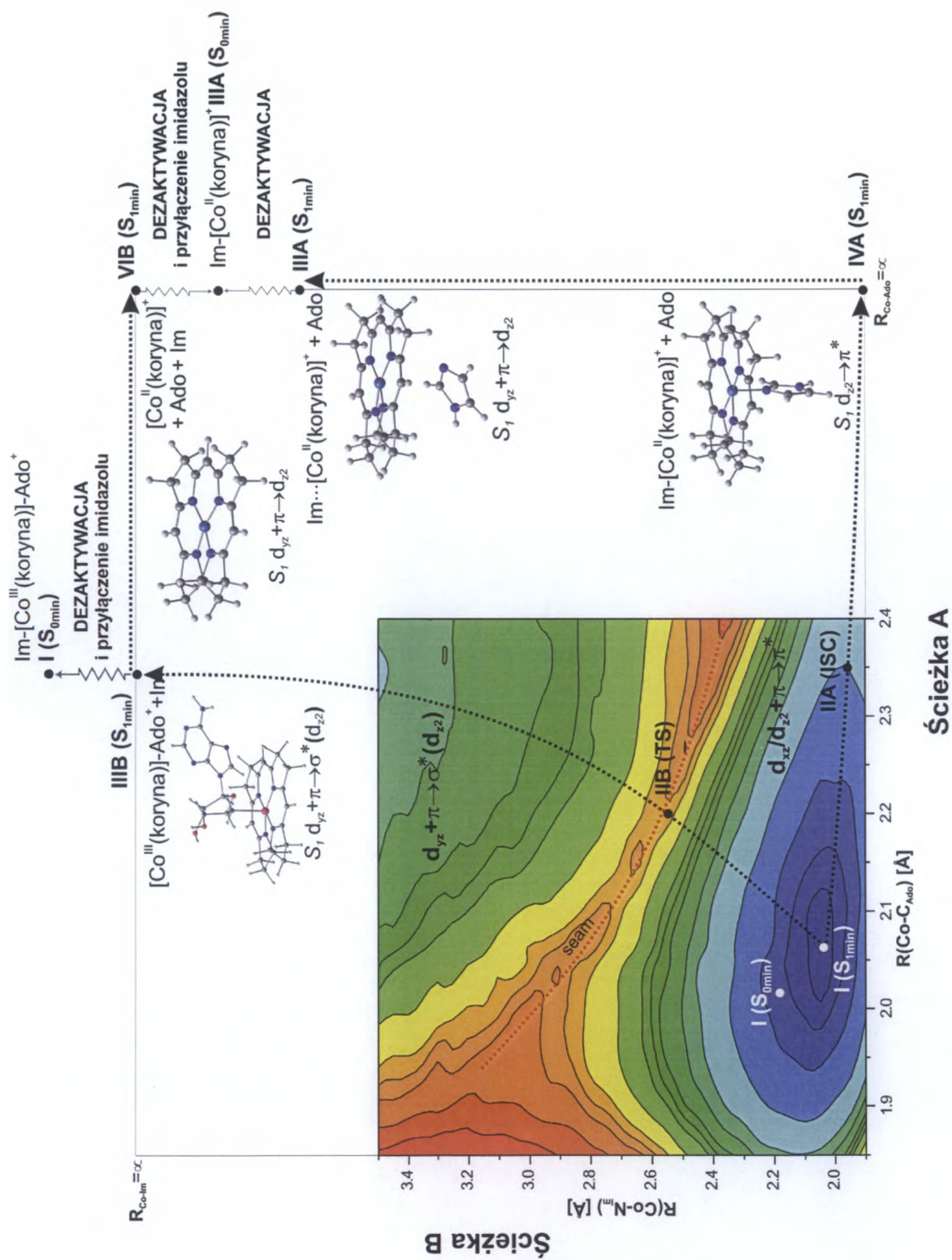
Podobnie jak metylokobalamina, adenozyłokobalamina ulega homolitycznej fotolizie z utworzeniem kobal(II)aminy i rodnika 5'-deoksyadenozyłowego. W odróżnieniu jednak od metylokobalaminy wydajność procesu fotodysocjacji wynosi prawie 100%. Zgodnie

z danymi doświadczalnymi nie obserwuje się dezaktywacji stanu  $S_1$  AdoCbl. W celu wyjaśnienia mechanizmu fotodysocjacji założono, że wyraźne podobieństwo charakteru nisko leżących stanów wzbudzonych, w tym głównie stanu  $S_1$  dla MeCbl i AdoCbl (Tabele 6.2 i 6.3, Rozdział 7.2) będzie warunkować podobna aktywność fotochemiczna obu kobalamin. Konsekwentnie, przy zastosowaniu analogicznej metodyki obliczeń jak w przypadku metylokobalaminy, przebadano dwusieczkowy mechanizm fotolizy. Na Rysunku 8.10 zamieszczono wyznaczoną powierzchnię energii potencjalnej względem wiązań aksjalnych Co-C<sub>Ado</sub> i Co-N<sub>Im</sub> z zaznaczonym kierunkiem przebiegu ścieżek A i B reakcji fotochemicznej. Porównanie wyznaczonych powierzchni energii potencjalnej stanu  $S_1$  dla metylo- i adenozylokobalaminy (Rysunek 8.4 i 8.10) ujawnia wyraźne podobieństwo kształtu powierzchni i charakteru stanu  $S_1$  obu kobalamin. Podobnie jak w przypadku metylokobalaminy, kształt powierzchni  $S_1$  adenozylokobalaminy jest wynikiem przecięcia powierzchni potencjalnej dwóch stanów wzbudzonych MLCT( $d \rightarrow \pi^*$ ) i LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ). Podobieństwo powierzchni stanu  $S_1$  jest również widoczne w odniesieniu do położenia punktów przecięcia powierzchni oraz zakresów długości wiązań aksjalnych, odpowiadających danemu charakterowi stanu wzbudzonego  $S_1$ . Charakter stanu  $S_1$  adenozylokobalaminy na wyznaczonej powierzchni energii potencjalnej wskazuje, że tak jak w przypadku metylokobalaminy możliwe są więc dwie ścieżki reakcji fotochemicznej, oznaczone odpowiednio A i B.

Ścieżka A z minimum energii stanu wzbudzonego  $S_1$ , I( $S_{1min}$ ), prowadzi do homolitycznej dysocjacji grupy adenozylowej z utworzeniem kobal(II)aminy w stanie  $S_1$  i rodnika adenozylowego. Produkt fotolizy Im-[Co<sup>II</sup>(koryna)]<sup>+</sup>, IIIA( $S_{1min}$ ), ulega następnie bezpromienistej dezaktywacji do stanu podstawowego. Identycznie jak w fotolizie grupy metylowej w metylokobalaminy, dysocjacja grupy adenozylowej w adenozylokobalaminy i utworzenie produktu w stanie wzbudzonym  $S_1$  o charakterze LF( $d \rightarrow d_{z^2}$ ) przebiega poprzez barierę przecięcia stanów MLCT i LF w trakcie wydłużania wiązania Co-C<sub>Ado</sub>.

W przypadku ścieżki B, wydłużanie wiązania Co-N<sub>Im</sub> z imidazolem, poprzez barierę wynikającą z przecinania się stanów o charakterze MLCT i LF na powierzchni stanu  $S_1$  AdoCbl, IIB(TS), prowadzi do utworzenia formy *base off* adenozylokobalaminy w najniższym, singletowym stanie wzbudzonym - IIIB( $S_{1min}$ ). Stan wzbudzony  $S_1$  formy *base off* może ulegać konwersji wewnętrznej do stanu podstawowego i w dalszej kolejności ponownie przyłączając imidazol prowadzić do utworzenia formy *base on*. Jednocześnie, forma *base off* w stanie wzbudzonym  $S_1$  może ulegać fotolizie z utworzeniem produktu - kobalto(II)koryny w najniższym, wzbudzonym singletowym stanie elektronowym, VIB( $S_{1min}$ ).





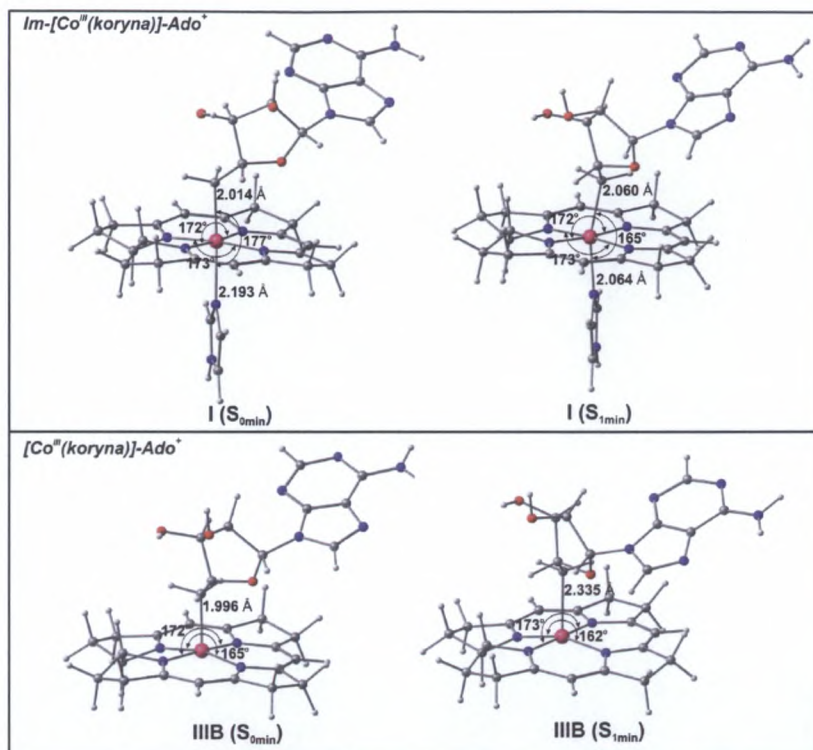
Rysunek 8.10: Powierzchnia energii potencjalnej stanu  $S_1$  dla Im-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-Ado<sup>+</sup>, wyznaczona jako funkcja długości wiązań aksjalnych Co-C<sub>Ado</sub> i Co-N<sub>Im</sub> oraz schemat ścieżek fotochemicznych A i B wraz z opisem produktów fotodysocjacji

Zoptymalizowane struktury geometryczne produktu IIIB w stanie podstawowym i wzbudzonym  $S_1$  wraz z wybranymi wartościami parametrów geometrycznych dla wiązań aksjalnych i ekwatorialnych zamieszczono na Rysunku 8.11. Różnice geometryczne pomiędzy adenozylokobalamina i produktem IIIB są podobne do różnic obserwowanych dla metylokobalaminy, zarówno dla stanu podstawowego jak i wzbudzonego. Również w tym przypadku produkt IIIB powstający na ścieżce B, charakteryzuje się zmniejszeniem kąta walencyjnego wiązań ekwatorialnych  $N_{koryna}-Co-N_{koryna}$  i znacznym wydłużeniem wiązania aksjalnego Co-C w stanie wzbudzonym  $S_1$  w porównaniu do geometrii stanu wzbudzonego  $S_1$  adenozylokobalaminy (IIIB( $S_{1min}$ ) i I( $S_{1min}$ ), Rysunek 8.11).

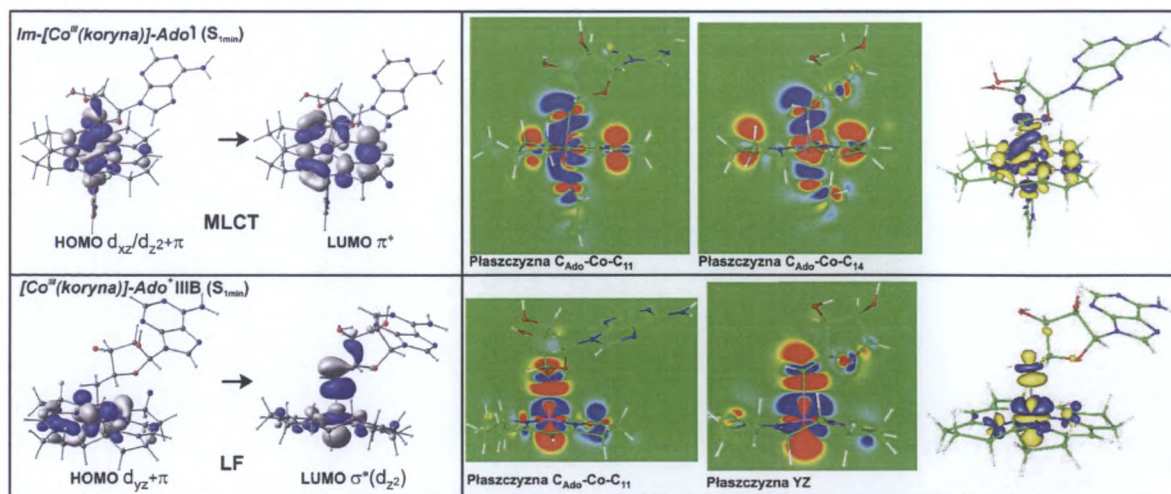
W celu określenia charakteru stanu wzbudzonego  $S_1$  formy *base off* przeanalizowano postać orbitali molekularnych HOMO i LUMO biorących udział w wzbudzeniu elektronowym oraz wyznaczono różnicę gęstości elektronowej  $\Delta\rho$  pomiędzy stanami  $S_1$  i  $S_0$ . Wyznaczone izopowierzchnie orbitali molekularnych i różnicy gęstości elektronowej dla formy *base on* i *base off* zamieszczono na Rysunku 8.12. W przypadku formy *base off* struktura elektronowa stanu  $S_1$  odpowiadająca wzbudzeniu  $d + \pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$  może zostać scharakteryzowana jako stan typu LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ). Geometrie oraz struktura elektronowa stanu wzbudzonego  $S_1$  pozostałych struktur, to znaczy produktów fotolizy adenozylokobalaminy omówione zostały w Rozdziale 8.2.1.

Przedstawione rezultaty obliczeń pokazują, że mechanizm fotolitycznej dysocjacji grupy adenozylowej może być taki sam jak fotolizy w metylokobalaminie. Zatem eksperymentalnie stwierdzona różnica w wydajności fotolizy dla metylo- i adenozylokobalaminy byłaby związana z różnicami w energetyce poszczególnych procesów zachodzących wzdłuż ścieżki A i B badanego mechanizmu. Na Rysunkach 8.13 i 8.14 zaprezentowano wyznaczone w obliczeniach profile energetyczne dla ścieżki A i B omawianego procesu fotodysocjacji. Na ścieżce A obliczona bariera  $\Delta E$  przejścia międzysystemowego IIA  $S_1/T^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  oraz energie dysocjacji do stanów MLCT i LF produktu fotolizy wynoszą odpowiednio: 3.9 kcal/mol (MeCbl: 7.1 kcal/mol), 10.4 kcal/mol (MeCbl: 16.6 kcal/mol) i  $\Delta E_{Dys(A)}^{Ado}=2.0$  kcal/mol (MeCbl: 8.2 kcal/mol). Podobnie jak w przypadku metylokobalaminy ścieżkę fotolityczną poprzez dysocjatywny stan trypletowy  $T^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  należy uznać za nieaktywną. Natomiast na ścieżce przebiegającej poprzez stany singletowe, całkowita bariera  $\Delta E_A^{Ado}$  dla zerwania wiązania Co-C<sub>Ado</sub>, szacunkowo na podstawie położenia energii stanów MLCT i LF w minimum energii stanu  $S_1$  AdoCbl i położenia odpowiadających im stanów produktu, powinna być nieco większa niż wyznaczona energia dysocjacji  $\Delta E_{Dys(A)}^{Ado}=2.0$  kcal/mol. Wartość eksperymentalna wymienionej bariery wynosi około 5 kcal/mol [31]. Dla ścieżki B, obliczona bariera przecięcia

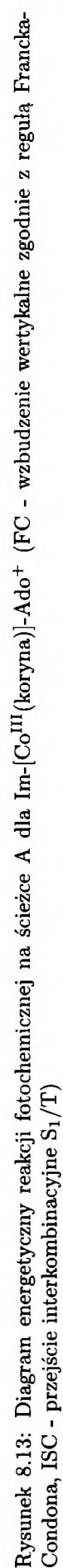


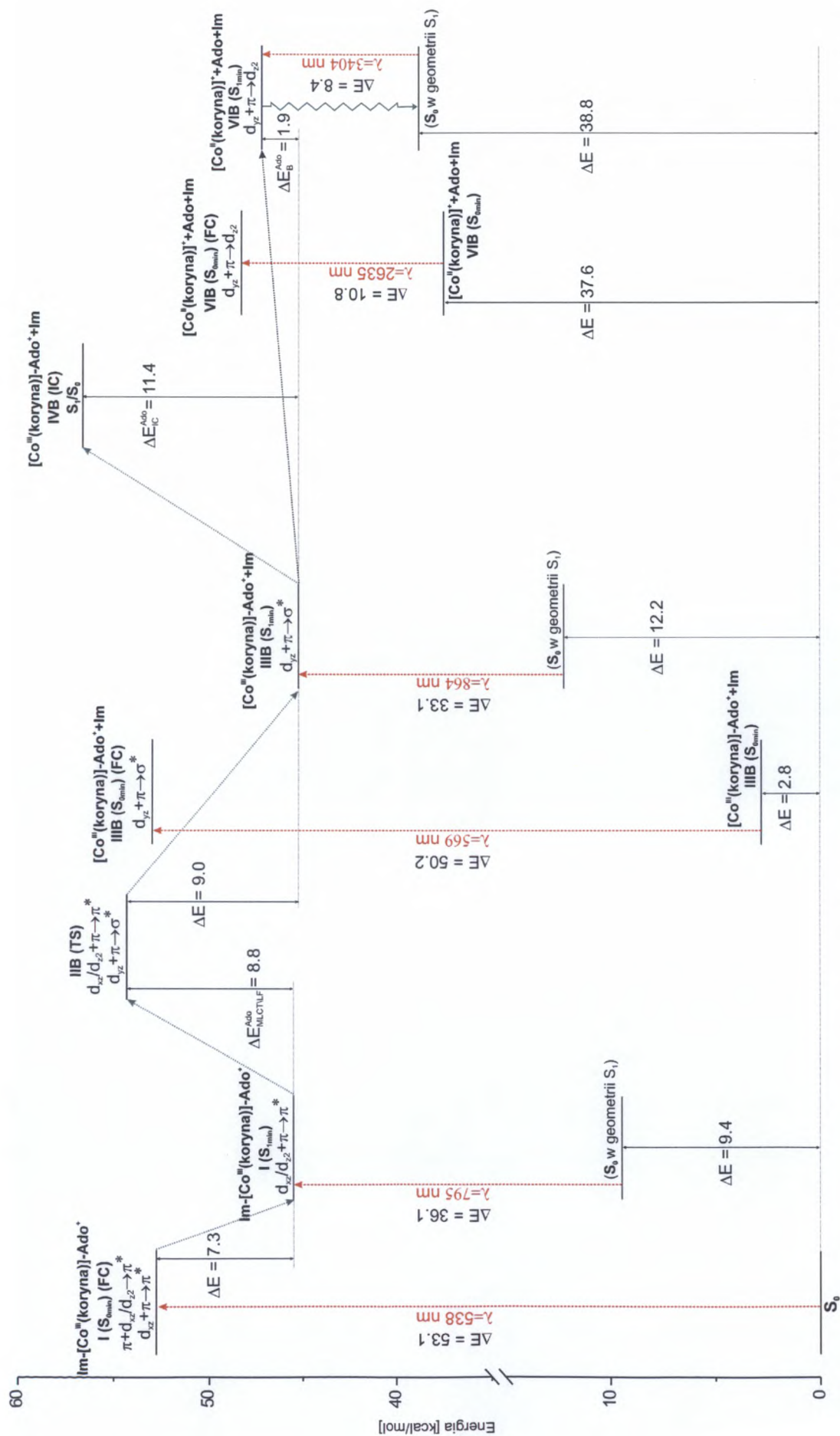


Rysunek 8.11: Geometria wiązań aksjalnych i ekwatorialnych w stanie podstawowym  $S_0$  i stanie wzbudzo- nym  $S_1$  zoptymalizowanych struktur formy *base on* ( $I(S_{0min})$ ,  $I(S_{1min})$ ) i *base off* ( $IIIB(S_{0min})$ ,  $IIIB(S_{1min})$ ) adenozylokobalaminy



Rysunek 8.12: Orbitale molekularne HOMO i LUMO dla wzbudzenia elektronowego w zoptymalizowanej geometrii stanu  $S_1$  oraz izopowierzchnie i przekroje izopowierzchni wzdłuż wiązań aksjalnych (w dwóch różnych płaszczyznach) różnicy gęstości elektronowej  $\Delta\rho$  pomiędzy stanami  $S_1$  i  $S_0$  dla formy *base on* i *base off* AdoCbl. Kolor żółty (dla powierzchni) i kolor czerwony (na przekrojach) odpowiadają obszarom, w których gęstość elektronowa w stanie wzbudzonym wzrasta (electron space), kolor niebieski odpowiada zmniejszeniu gęstości elektronowej (hole space) w stanie wzbudzonym  $S_1$





Rysunek 8.14: Diagram energetyczny reakcji fotochemicznej na ścieżce B dla  $\text{Im-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Ado}^+$  (FC - wzbudzenie wertykalne zgodnie z regułą Francka-Condon, ISC - przejście interkombinacyjne  $S_1/T$ , IC - konwersja wewnętrzna  $S_1/S_0$ , TS - stan przejściowy)

stanów MLCT/LF na powierzchni  $S_1$  AdoCbl, IIB(TS), wynosi 8.8 kcal/mol (MeCbl: 10.9 kcal/mol) oraz bariera procesu konwersji wewnętrznej  $\Delta E_{IC}^{Ado}$  stanu  $S_1$  formy *base off* i obliczona energia dysocjacji  $\Delta E_B^{Ado}$  wynoszą odpowiednio: 11.4 kcal/mol (MeCbl: 9.9 kcal/mol) i 1.9 kcal/mol (MeCbl: 4.4 kcal/mol).

Przedstawione wyniki dotyczące energetyki badanego procesu fotolizy, konsekwentnie ujawniają, że zarówno na ścieżce A jak i B wyznaczone energie barier reakcji fotochemicznej są odpowiednio mniejsze dla adenozylokobalaminy w porównaniu do wyznaczonych barier dla metylokobalaminy. Jedyna odwrotna zależność, dotyczy bariery konwersji wewnętrznej stanu  $S_1$  formy *base off* (IIB( $S_{1min}$ )  $\rightarrow$  IVB(IC)), która jest mniejsza w przypadku metylokobalaminy. Najistotniejszą zależnością energetyczną w badanym mechanizmie fotolizy jest relacja pomiędzy wysokością bariery  $\Delta E_A^{Ado}$  i  $\Delta E_{MLCT/LF}^{Ado}$ . O ile w przypadku metylokobalaminy wysokość barier odpowiada relacji  $\Delta E_A^{Me} \approx \Delta E_{MLCT/LF}^{Me}$  o tyle w przypadku adenozylokobalaminy zależność ta przedstawia się następująco  $\Delta E_A^{Ado} < \Delta E_{MLCT/LF}^{Ado}$ , gdzie przewidywana wysokość bariery  $\Delta E_A^{Ado}$  może być około trzykrotnie niższa niż bariera  $\Delta E_{MLCT/LF}^{Ado}$ . Taka relacja energetyczna powoduje, że ścieżka B w proponowanym mechanizmie fotolizy pozostaje nieaktywna. Nieaktywność ścieżki B oznacza tym samym zamknięcie drogi do konwersji wewnętrznej stanu  $S_1$ . Przedstawiony rezultat wyjaśnia obserwowaną eksperymentalnie wysoką wydajność procesu fotolizy i tłumaczy fakt nie stwierdzonej doświadczalnie dezaktywacji najniższego, wzbudzonego stanu elektronowego adenozylokobalaminy.

### 8.3 Mechanizm fotolizy grupy metylowej i dezaktywacja stanu $S_1$ formy *base off* MeCbl

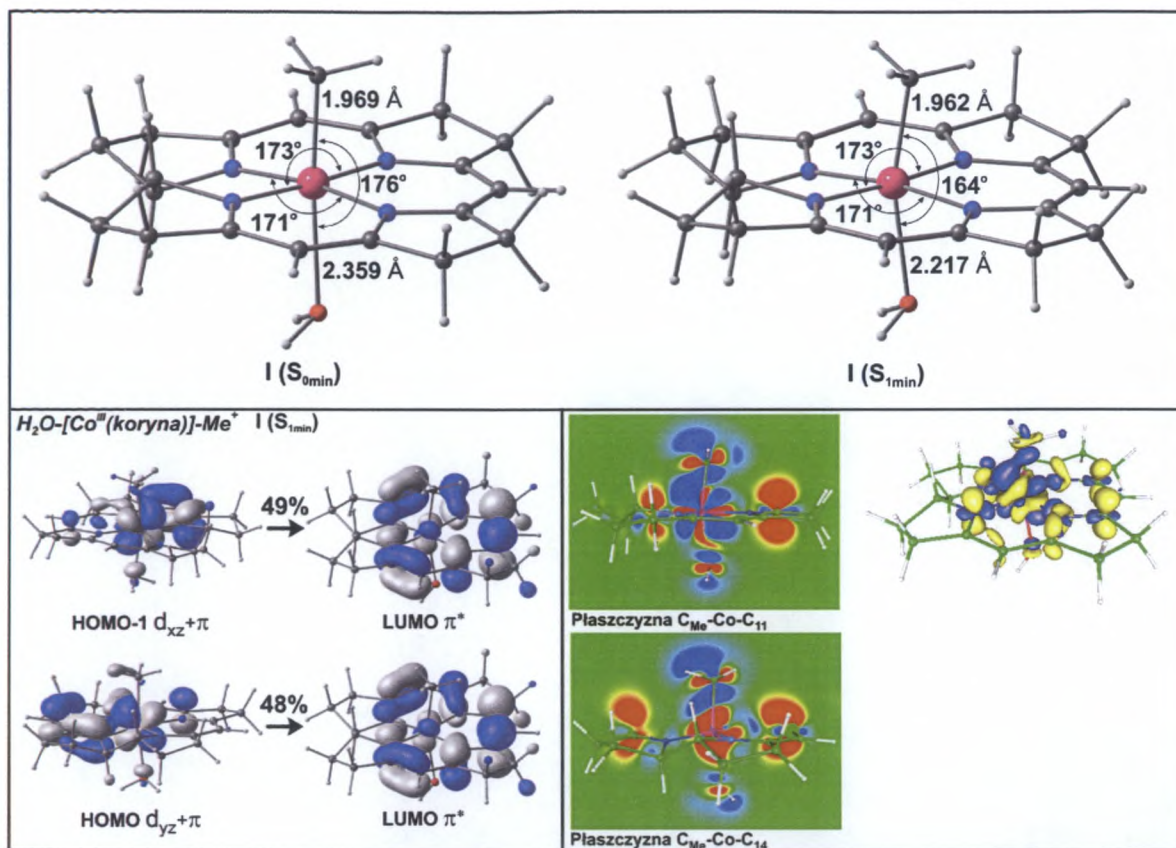
W przypadku niektórych enzymów zależnych od  $B_{12}$ , na przykład metylotransferaz i adenozylotransferaz, typowe jest wiązanie kobalaminowego kofaktora w formie *base off* [5, 6, 140–142]. Forma *base off* kobalamin powstaje również w środowisku kwaśnym, w którym sprotonowany ligand DMB lub imidazol odłącza się od kobaltu i zastąpiony zostaje molekułą wody.

Dane eksperymentalne dotyczące fotolizy formy *base off* metylo- i adenozylokobalaminy wskazują na występowanie konkurencyjności pomiędzy homolizą wiązania aksjalnego Co- $C_{Me}$  i Co- $C_{Ado}$  a natychmiastową konwersją wewnętrzną do stanu podstawowego [33]. Po wzbudzeniu do wyższego stanu elektronowego następują szybkie przejścia bezpromienne pomiędzy stanami wzbudzonymi, w wyniku których osiągany jest stan  $S_1$  o czasie życia  $\sim 18$ –60 ps. Jego zanikanie odpowiada rozgałęzieniu procesu na homolizę wiązania aksjalnego lub powrót do stanu podstawowego w wyniku konwersji wewnętrznej. Postu-



luje się, że relatywna fotostabilność formy *base off* jest wynikiem dominacji pikosekundowego kanału prowadzącego do odtworzenia stanu podstawowego. Taki kanał, miałby być związany ze zmianą struktury elektronowej w wyniku zamiany aksjalnego liganda azotowego na molekułę wody i prowadzić do szybkiej konwersji wewnętrznej stanu  $S_1$ . Zgodnie z eksperymentem w porównaniu do formy *base on*, stała szybkości konwersji wewnętrznej zwiększa się o  $\sim 10$  razy i  $\sim 10$ -50 razy, odpowiednio w przypadku metylokobalaminy i adenozylokobalaminy. Jednocześnie w odróżnieniu od formy *base on*, eksperymentalnie nie obserwuje się geminalnej rekombinacji rodników będących produktem fotolizy formy *base off* kobalaminy. Dlatego też z punktu widzenia danych eksperymentalnych możliwe jest tworzenie par rodnikowych w stanie trypletowym. Zatem, fotoliza formy *base off* mogłaby zachodzić w wyniku dysocjacji poprzez repulsywny stan trypletowy  $^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ . Udział takiego stanu był również brany pod uwagę w przypadku mechanizmu fotolizy formy *base on* MeCbl i AdoCbl. Dane eksperymentalne wykluczają jednak możliwość udziału stanu trypletowego w procesie fotodysocjacji formy *base on* metylo- i adenozylokobalaminy, tym samym udział stanu trypletowego w fotolizie formy *base off* byłby jedną z różnic w mechanizmie procesu fotochemicznego wymienionych form kobalaminy.

Strukturę geometryczną modelu formy *base off* metylokobalaminy  $H_2O-[Co^{III}(\text{koryna})]-Me^+$  zoptymalizowano w stanie podstawowym  $S_0$  i wzbudzonym  $S_1$  z zastosowaniem, odpowiednio metody DFT i TDDFT. Na Rysunku 8.15 zamieszczono zoptymalizowane struktury  $I(S_{0min})$  i  $I(S_{1min})$ , które odpowiadają geometrii stanu podstawowego i wzbudzonego formy *base off* metylokobalaminy. Na rysunku zamieszczono również wartości wybranych parametrów geometrycznych dla wiązań aksjalnych i ekwatorialnych. Porównanie geometrii form *base on* i *base off* dla stanu podstawowego  $S_0$  i stanu wzbudzonego  $S_1$  wskazuje na różnicę długości wiązań  $Co-N_{Im}$  i  $Co-O_{H_2O}$  dla obu stanów. Forma *base off* charakteryzuje się wydłużonym wiązaniem  $Co-O_{H_2O}$  o  $\sim 0.18$  Å w stanie podstawowym  $S_0$  i  $\sim 0.16$  Å w stanie wzbudzonym  $S_1$  w stosunku do wiązania  $Co-N_{Im}$  w formie *base on*. Różnica w długości wymienionych wiązań świadczy, że wiązanie  $Co-O_{H_2O}$  jest słabsze niż wiązanie  $Co-N_{Im}$  w formie *base on* MeCbl, zarówno w przypadku stanu  $S_0$  jak i  $S_1$ . Podobnie jak w formie *base on* geometria stanu wzbudzonego  $S_1$  formy *base off* charakteryzuje się skróconym wiązaniem  $Co-O_{H_2O}$  i posiada charakterystyczne ugięcie wiązań aksjalnych  $C_{Me}-Co-O_{H_2O}$  w porównaniu do geometrii stanu podstawowego  $S_0$ . Takie zachowanie się geometrii w stanie wzbudzonym  $S_1$  może wskazywać na podobieństwo struktury elektronowej stanu wzbudzonego  $S_1$  form *base off* i *base on*. Istotnie, charakter najniższego stanu wzbudzonego  $S_1$  formy *base off* metylokobalaminy jest podobny do charakteru stanu  $S_1$  formy *base on*. Na Rysunku 8.15

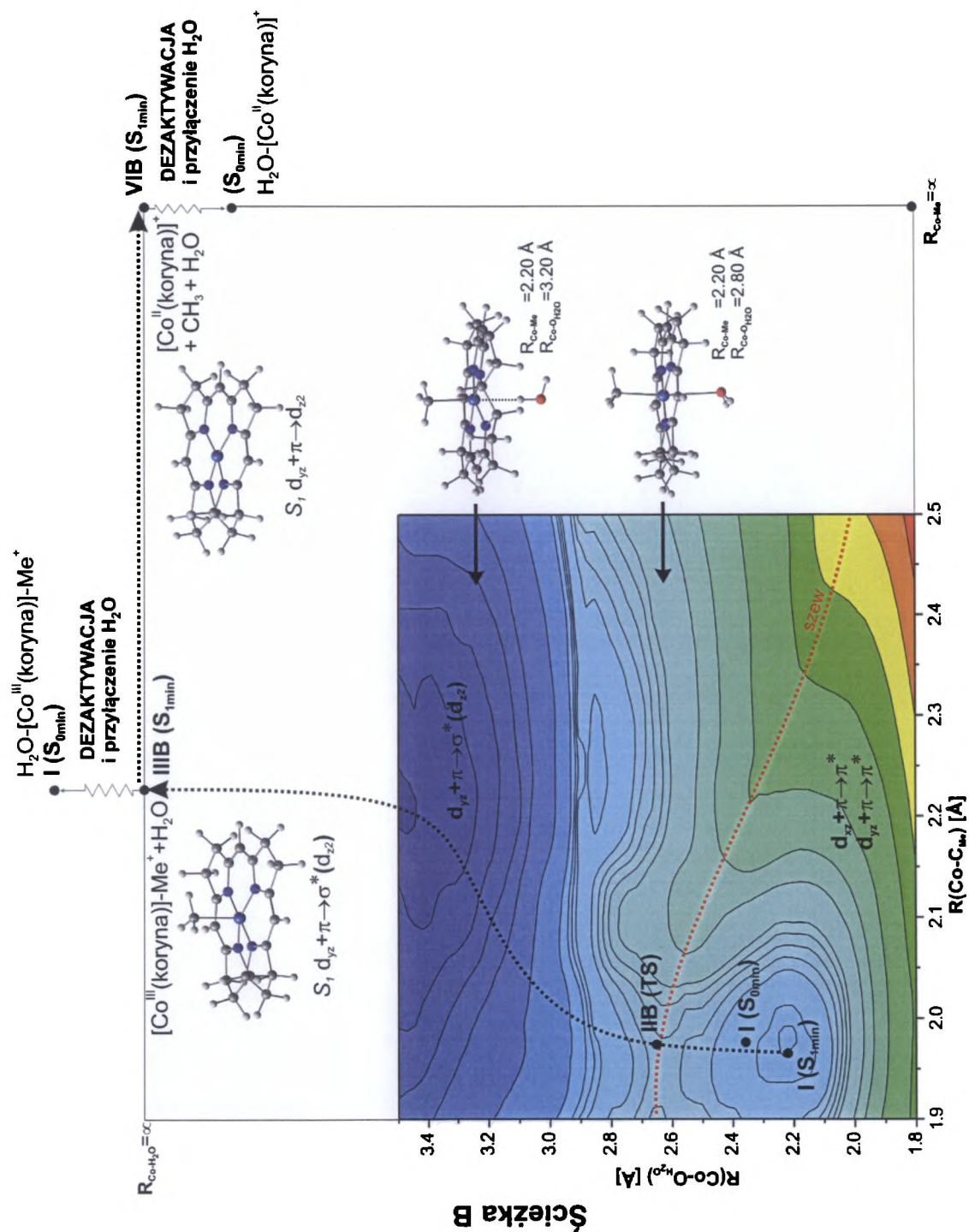


Rysunek 8.15: Górny panel: geometria wiązań aksjalnych i ekwatorialnych w stanie podstawowym  $S_0$  i stanie wzbudzonym  $S_1$  zoptymalizowanej struktury  $\text{H}_2\text{O}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{Me}^+$ . Dolny panel: Orbitale molekularne HOMO-1, HOMO i LUMO dla wzbudzenia elektronowego w zoptymalizowanej geometrii stanu  $S_1$  oraz izopowierzchnie i przekroje izopowierzchni wzdłuż wiązań aksjalnych (w dwóch różnych płaszczyznach) różnicy gęstości elektronowej  $\Delta\rho$  pomiędzy stanami  $S_1$  i  $S_0$ . Kolor żółty (dla powierzchni) i kolor czerwony (na przekrojach) odpowiadają obszarom, w których gęstość elektronowa w stanie wzbudzonym wzrasta (electron space), kolor niebieski odpowiada zmniejszeniu gęstości elektronowej (hole space) w stanie wzbudzonym  $S_1$

zamieszczono kontury orbitali molekularnych uczestniczących w wzbudzeniu elektronowym oraz izopowierzchnię różnicy gęstości elektronowej  $\Delta\rho = \rho(S_1) - \rho(S_0)$  i jej przekrój w dwóch różnych płaszczyznach wzdłuż osi wiązań aksjalnych, dla zoptymalizowanej geometrii w stanie  $S_1$ . Na podstawie konturów orbitali, stan  $S_1$  formy *base off* można scharakteryzować jako stan będący wynikiem równowagowego udziału wzbudzeń  $d_{xz} + \pi \rightarrow \pi^*$  i  $d_{yz} + \pi \rightarrow \pi^*$ . Taki rozkład wzbudzeń elektronowych pozwala na określenie charakteru stanu  $S_1$  jako  $d \rightarrow \pi^*$  z domieszką wzbudzenia  $\pi \rightarrow \pi^*$ , która jest wynikiem mieszania się orbitali  $d$  kobaltu i  $\pi^*$  liganda korynowego w orbitalu HOMO. Rozkład różnicy gęstości elektronowej potwierdza charakter stanu  $S_1$ . Zgodnie z nim, w wyniku wzbudzenia, gęstość elektronowa wzrasta na pierścieniu korynowym i maleje wzdłuż osi wiązań aksjalnych. Zmniejszenie gęstości elektronowej w obszarze pierścienia jest nieznaczne co pozwala sądzić, że domieszka wzbudzenia o charakterze  $\pi \rightarrow \pi^*$  do stanu  $S_1$  jest raczej niewielka. Omawiany stan można więc scharakteryzować głównie jako

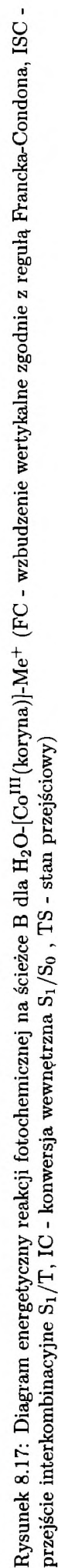
stan typu MLCT( $d \rightarrow \pi^*$ ). Struktura elektronowa najniższego stanu wzbudzonego formy *base off* metylokobalaminy jest zatem bardzo podobna do struktury elektronowej stanu  $S_1$  formy *base on* (Rozdział 7.2). Wskazane podobieństwo charakterów stanów  $S_1$  sugeruje, że otwarcie kanału prowadzącego do dezaktywacji stanu wzbudzonego formy *base off* może być związane z postulowaną na podstawie eksperymentu zmianą struktury elektronowej. Podobnie jak w przypadku formy *base on* zmiana ta byłaby wynikiem przecięcia się powierzchni stanów wzbudzonych o różnym charakterze. Jak pokazano w Rozdziale 8.2.1 przebieg reakcji fotochemicznej, prowadzący do efektywnej konwersji wewnętrznej stanu  $S_1$  formy *base on* MeCbl, uzależniony jest od wysokości bariery energetycznej wynikającej z przecinania się stanów MLCT( $d \rightarrow \pi^*$ ) i LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ) na powierzchni stanu  $S_1$  (ścieżka B mechanizmu fotolizy). Ponieważ charakter stanów  $S_1$  formy *base on* i *base off* jest podobny, otwarcie ścieżki do szybkiej konwersji stanu  $S_1$  formy *base off*, jest więc również związane z różnicą energii stanów MLCT i LF na powierzchni energii potencjalnej stanu  $S_1$  oraz wysokością bariery wynikającej z przecinania się tych stanów. Na Rysunku 8.16 zamieszczono wyznaczoną powierzchnię energii potencjalnej stanu  $S_1$  formy *base off* metylokobalaminy względem długości wiązań aksjalnych Co- $C_{Me}$  i Co- $O_{H_2O}$  oraz schemat ścieżki reakcji fotochemicznej. Poprzez analogię do zaproponowanego mechanizmu fotolizy dla formy *base on* metylokobalaminy ścieżkę tą oznaczono jako B. Wyznaczony profil energetyczny odpowiadający badanej ścieżce B zamieszczono na Rysunku 8.17.

Powierzchnia stanu  $S_1$  charakteryzuje się jednym, płytkim minimum energii,  $I(S_{1min})$ , w obszarze krótkich odległości Co- $C_{Me}$  i Co- $O_{H_2O}$ . Minimum to odpowiada stanowi wzbudzonemu o charakterze MLCT( $d \rightarrow \pi^*$ ) z geometrią wiązań aksjalnych zbliżoną do geometrii stanu podstawowego,  $I(S_{0min})$ . Wydłużenie słabego wiązania Co- $O_{H_2O}$  prowadzi do stanu przejściowego, IIB(TS), a następnie zmiany charakteru stanu elektronowego  $S_1$  na stan typu LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ). W dalszej kolejności w wyniku odłączenia cząsteczki wody tworzy się relatywnie stabilna struktura formy *base off* w stanie wzbudzonym  $S_1$  o charakterze LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ), IIIB( $S_{1min}$ ). Powierzchnia energii potencjalnej stanu  $S_1$  odpowiadająca wzbudzeniu typu LF, charakteryzuje się lokalną nieregularnością wynikającą z różnicy w sposobie wiązania molekuly wody w strukturze kompleksu. Dla odległości Co- $O_{H_2O}$  do  $\sim 2.9$  Å, zoptymalizowana geometria formy *base off* odpowiada strukturze z bezpośrednim wiązaniem Co- $O_{H_2O}$ , przy odległościach większych, zrelaksowana geometria odpowiada strukturze z bezpośrednim oddziaływaniem kobalt-wodór,  $HOH \cdots Co$ . Ponieważ powierzchnie stanu  $S_1$  odpowiadające strukturom o różnym sposobie koordynacji kobaltu przez cząsteczkę wody, nieznacznie różnią się energią, ostatecznie powoduje to pojawienie się lokalnej nieregularności na wyznaczonej powierzchni energii potencjalnej. Należy



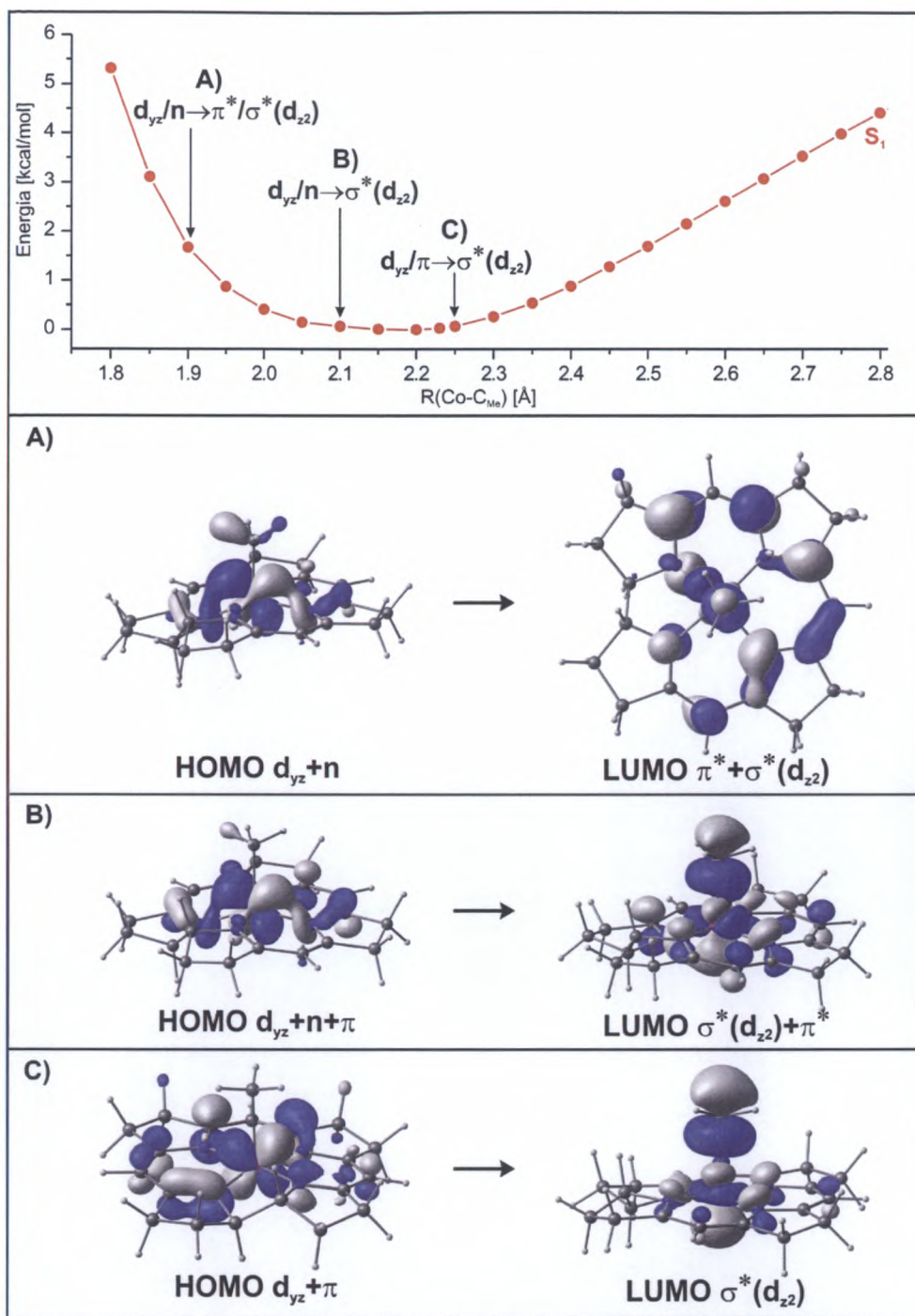
Rysunek 8.16: Powierzchnia energii potencjalnej stanu  $S_1$  dla  $\text{H}_2\text{O}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$ , wyznaczona jako funkcja długości wiązań aksjalnych  $\text{Co-C}_{\text{Me}}$  i  $\text{Co-O}_{\text{H}_2\text{O}}$  oraz schemat ścieżki fotochemicznej B wraz z opisem produktów fotodysocjacji





zwrócić uwagę, że w porównaniu do formy *base on* metylokobalaminy, wyznaczona powierzchnia energii stanu  $S_1$  formy *base off* różni się wzajemnym położeniem energetycznym powierzchni stanów typu MLCT i LF. W przypadku formy *base on* minimum energii stanu  $S_1$  o charakterze MLCT( $d \rightarrow \pi^*$ ),  $I(S_{1min})$ , położone jest poniżej powierzchni stanu LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ), a wyznaczona energia dysocjacji imidazolu wynosi  $\sim 3.5$  kcal/mol ( $\Delta E(I(S_{1min}) \rightarrow IIIB(S_{1min}))$ ), Rysunek 8.9). Dla formy *base off* relacja ta jest odwrotna, to znaczy minimum energii stanu MLCT( $d \rightarrow \pi^*$ ) położone jest nieco powyżej najniższej energetycznie części powierzchni stanu  $S_1$  o charakterze LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ) i ostatecznie odłączenie cząsteczki wody prowadzi do obniżenia energii o około 4.8 kcal/mol ( $\Delta E(I(S_{1min}) \rightarrow IIIB(S_{1min}))$ ), Rysunek 8.17). Jednocześnie takie ułożenie energetyczne powierzchni stanów MLCT i LF prowadzi do efektywnego obniżenia bariery przejścia pomiędzy tymi stanami. Jak wynika z analizy położenia punktów leżących na szwie przecięcia stanów MLCT/LF, w zakresie długości wiązania Co-C<sub>Me</sub> od  $\sim 1.90$  Å do  $\sim 2.05$  Å energia odpowiadająca tym punktom jest tylko nieznacznie wyższa od energii w minimum stanu  $S_1$  MLCT ( $I(S_{1min})$ ), Rysunek 8.16). Wyznaczona bariera  $\Delta E_{MLCT/LF}^{Me\ base\ off}$  wynosi 1.1 kcal/mol i jest około dziesięciokrotnie mniejsza niż bariera  $\Delta E_{MLCT/LF}^{Me}$  dla formy *base on* metylokobalaminy (Rysunek 8.17 i 8.9). Przedstawiony rezultat pozwala wnioskować, że obserwowany eksperymentalnie wzrost szybkości konwersji wewnętrznej dla formy *base off* metylokobalaminy [33] jest związany z znacznym obniżeniem bariery  $\Delta E_{MLCT/LF}$  w porównaniu do formy *base on*. Tak więc o otwarciu kanału do szybkiej dezaktywacji stanu  $S_1$  alkilokobalaminy, zgodnie z zaproponowanym mechanizmem decyduje wysokość bariery  $\Delta E_{MLCT/LF}$ . Jej obniżenie w przypadku formy *base off* umożliwia znacznie szybszą, w porównaniu do formy *base on*, zmianę struktury elektronowej i przejście do stanu  $S_1$  LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ), IIIB( $(S_{1min})$ ) na Rysunku 8.16. Na podstawie obliczeń można stwierdzić, że krótkożyjący stan wzbudzony formy *base off* odpowiada strukturze  $[Co^{III}(\text{koryna})]-Me^+$  w najniższym wzbudzonym stanie singletowym  $S_1$  o charakterze LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ). W badanym mechanizmie osiągnięcie tego stanu warunkuje zajście efektywnej energetycznie konwersji wewnętrznej  $S_1/S_0$ . W dalszej części niniejszego rozdziału, dla stanu wzbudzonego  $S_1$ , zwrot "forma *base off*" będzie używana w odniesieniu do struktury  $[Co^{III}(\text{koryna})]-Me^+$ .

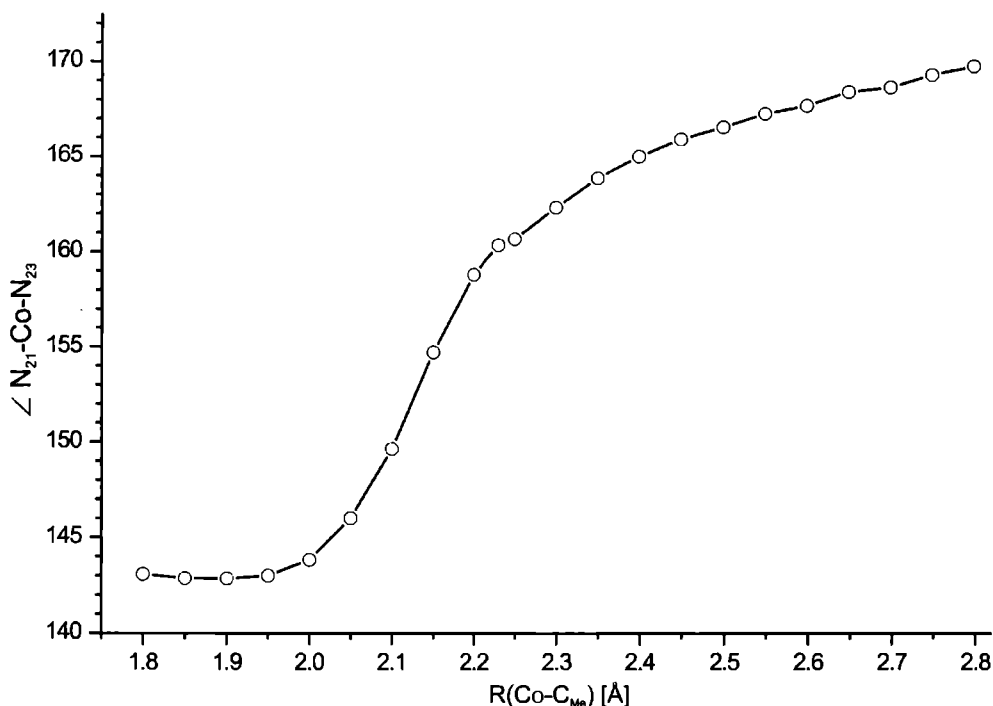
Na Rysunku 8.18 zamieszczono krzywą energii potencjalnej dla zoptymalizowanej geometrii  $[Co^{III}(\text{koryna})]-Me^+$  w stanie wzbudzonym  $S_1$  jako funkcję długości wiązania Co-C<sub>Me</sub>. Dla wybranych punktów na krzywej, przedstawiono izopowierzchnie orbitali molekularnych HOMO i LUMO biorących udział we wzbudzeniu elektronowym. W zakresie krótkich długości wiązania Co-C<sub>Me</sub> wyznaczona krzywa odpowiada stanowi wzbud-



Rysunek 8.18: Górny panel: krzywa energii potencjalnej dla zoptymalizowanej geometrii [Co<sup>III</sup>(koryna)]-Me<sup>+</sup> w stanie wzbudzone S<sub>1</sub> jako funkcja długości wiązania Co-C<sub>Me</sub>. Panel A, B, C: orbitale molekularne HOMO i LUMO dla wzbudzenia elektronowego w zoptymalizowanej geometrii stanu S<sub>1</sub> dla wybranych punktów na krzywej energii potencjalnej

dzonemu S<sub>1</sub> o charakterze  $d/n \rightarrow \pi^*/\sigma^*(d_{z2})$ , gdzie  $n$  oznacza orbitale niewiążących par elektronowych atomów azotu liganda korynowego (Rysunek 8.18, panel A). Mieszany charakter  $d \rightarrow \pi^*$ ,  $d \rightarrow \sigma^*(d_{z2})$  wymienionego stanu jest wynikiem mieszania się orbitali  $\pi^*$  pierścienia korynowego i  $\sigma^*(d_{z2})$ , przy czym domieszka orbitalu  $\sigma^*(d_{z2})$  jest raczej niewielka i w przeważającym stopniu orbital LUMO zachowuje charakter orbi-

talu  $\pi^*$  pierścienia korynowego. Przy wzroście długości wiązania Co-C<sub>Me</sub> obserwuje się zmianę kolejności orbitali niezajętych, w wyniku której orbital  $\sigma^*(d_{z^2})$  obniża swoją energię do poziomu najniżej niezajętego orbitalu LUMO (Rysunek 8.18, panel B i C). Jednocześnie przy wzroście długości wiązania Co-C<sub>Me</sub> nie obserwuje się istotnej zmiany postaci orbitalu HOMO, który zasadniczo odpowiada orbitalowi  $d_{yz}$  kobaltu. Niemniej, zarówno w przypadku orbitali HOMO jak i LUMO widoczny jest pewien wkład, odpowiednio orbitali  $\pi$  i  $\pi^*$  pierścienia korynowego. W minimum energii na wyznaczonej krzywej charakter stanu S<sub>1</sub> odpowiada więc wzbudzeniu  $d_{yz} + \pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$ . Struktura geometryczna i elektronowa tego stanu dla formy *base off* metylokobalaminy była już dyskutowana w Rozdziale 8.2.1 (Rysunek 8.6 i 8.7). Zgodnie z nią, na podstawie rozkładu różnicy gęstości elektronowej  $\Delta\rho$  (Rysunek 8.7) stwierdzono, że udział orbitalu  $\pi$  pierścienia korynowego we wzbudzeniu jest raczej niewielki, tym samym można ostatecznie przyjąć, że stan S<sub>1</sub> struktury [Co<sup>III</sup>(koryna)]-Me<sup>+</sup> jest stanem typu LF( $d \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$ ). Cechą stanu elektronowego S<sub>1</sub> o charakterze  $d \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$ , odpowiadającym wzbudzeniu na orbital antywiązący  $\sigma^*(d_{z^2})$  wiązania aksjalnego jest osłabienie wiązania Co-C<sub>Me</sub>, czego bezpośrednim efektem powinno być jego wydłużenie w porównaniu do geometrii stanu podstawowego. Istotnie, odpowiednio dla zoptymalizowanej geometrii w stanie S<sub>1</sub> i S<sub>0</sub> długość tego wiązania wynosi 2.23 Å i 1.97 Å (IIIB(S<sub>1min</sub>) i IIIB(S<sub>0min</sub>), Rysunek 8.6). Taka aktywacja wiązania umożliwia łatwą dysocjację liganda i stanowi jedną z dróg prowadzących do utraty energii wzbudzonej molekule [Co<sup>III</sup>(koryna)]-Me<sup>+</sup>. Drugą możliwą drogą obniżenia energii jest konwersja wewnętrzna. Zgodnie z zamieszczoną na Rysunku 8.18 izopowierzchnią orbitalu LUMO, panel B i C, częściowy wkład orbitali zlokalizowanych na pierścieniu korynowym powoduje, że orbital  $\sigma^*(d_{z^2})$  jest antywiązący względem liganda ekwatorialnego. Wzbudzona konfiguracja elektronowa  $(d_{yz})^1(\sigma^*)^1$  odpowiada więc za wzrost repulsywnego oddziaływania pomiędzy atomem kobaltu (osią aksjalną) a pierścieniem ekwatorialnym. Ponieważ ligand ekwatorialny nie może dysocjować, relaksacja stanu wzbudzonego następuje na drodze zmiany geometrii pierścienia korynowego. Najbardziej zmieniającym się parametrem geometrycznym w minimum stanu wzbudzonego S<sub>1</sub> formy *base off* jest kąt walencyjny N<sub>21</sub>-Co-N<sub>23</sub> pomiędzy wiązaniami ekwatorialnymi kobalt - azot (w oznaczeniach atomów azotu zastosowano standardową numerację stosowaną do oznaczenia atomów w pierścieniu korynowym, Rysunek 5.1). Dla zoptymalizowanej geometrii w stanie wzbudzonym S<sub>1</sub> kąt ten wynosi  $\sim 160^\circ$  i jest mniejszy o  $11^\circ$  w porównaniu do optymalnej geometrii w stanie podstawowym i wzbudzonym S<sub>1</sub> formy *base off* z przyłączoną cząsteczką wody (I(S<sub>0min</sub>) i I(S<sub>1min</sub>), Rysunek 8.15), oraz mniejszy o  $7^\circ$  i  $13^\circ$ , odpowiednio w porównaniu do optymalnej geometrii stanu



Rysunek 8.19: Zmiana optymalnej wartości kąta walencyjnego  $N_{21}\text{-Co-}N_{23}$  jako funkcja długości wiązania  $\text{Co-C}_{Me}$  dla  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$  w stanie wzbudzonym  $S_1$

podstawowego formy *base off* bez przyłączonej cząsteczki wody i optymalnej geometrii w stanie wzbudzonym  $S_1$  formy *base on* (IIIB( $S_{0\text{min}}$ ) i I( $S_{0\text{min}}$ ), Rysunek 8.6). Znaczna zmiana wartości kąta walencyjnego  $N_{21}\text{-Co-}N_{23}$  w stanie wzbudzonym  $S_1$  w stosunku do jego wartości w optymalnej geometrii stanu podstawowego, może wskazywać, że ten parametr geometryczny będzie odgrywał zasadniczą rolę w procesie konwersji wewnętrznej, jako tak zwana współrzędna aktywna [143]. Zasadniczą cechą współrzędnej aktywnej jest to, że jej zmiana powoduje mały przyrost energii w stanie wzbudzonym i silnie zwiększa energię stanu podstawowego. Taką cechą na ogół mogą właśnie posiadać parametry geometryczne cząsteczki, które znacząco zmieniają swoją wartość dla optymalnej geometrii w stanie wzbudzonym w porównaniu do stanu podstawowego.

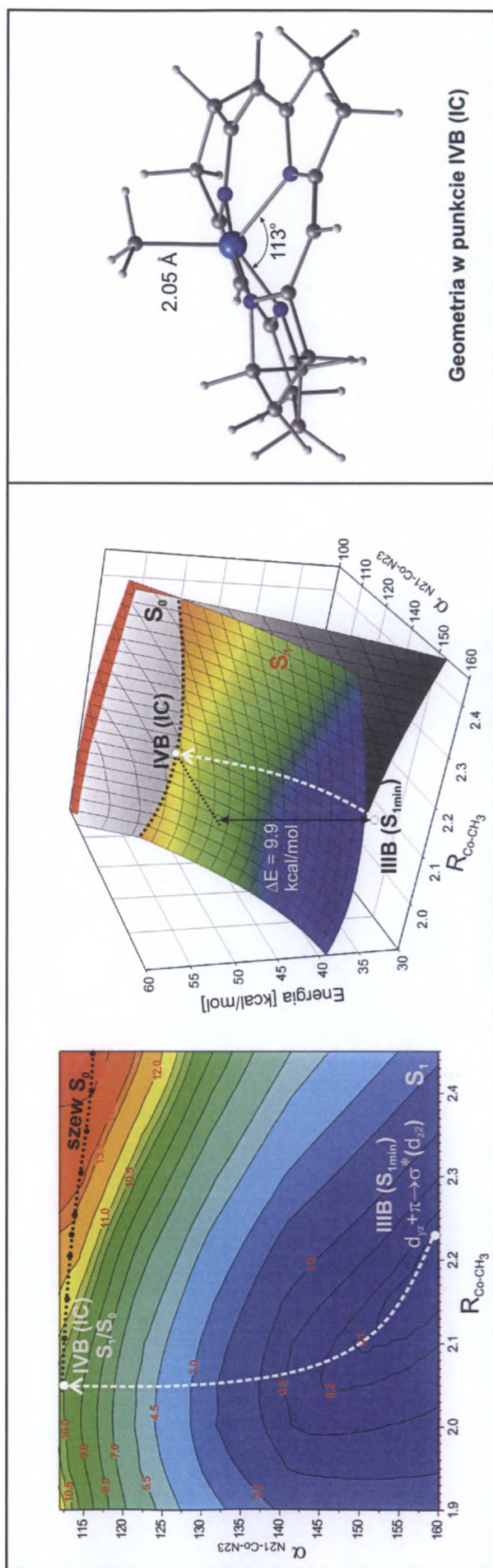
W stanie wzbudzonym  $S_1$ , wartość omawianego kąta walencyjnego wykazuje dużą zmienność w zależności od długości wiązania z ligandem aksjalnym - grupą metylową. Na Rysunku 8.19 zamieszczono wykres zależności pomiędzy optymalną wartością kąta walencyjnego  $N_{21}\text{-Co-}N_{23}$  a długością wiązania  $\text{Co-C}_{Me}$  w stanie wzbudzonym  $S_1$ . Przedstawiona zależność pokazuje, że kąt walencyjny wiązań ekwatorialnych kobalt-azot zmienia znacznie swoją wartość w zakresie odległości  $\text{Co-C}_{Me}$  od  $\sim 2.00$  Å do  $\sim 2.30$  Å. Zmniejszenie wartości tego kąta obserwowane jest wraz ze zmniejszeniem długości wiązania  $\text{Co-C}_{Me}$ . Efekt ten jest najprawdopodobniej spowodowany wzrostem antywiążącego oddziaływania orbitalu  $\sigma^*(d_{z^2})$  z orbitalami zlokalizowanymi na pierścieniu

(Rysunek 8.18, panel B i C). Poniżej odległości  $\sim 2.00$  Å omawiany kąt walencyjny osiąga w przybliżeniu stałą wartość (około  $143^\circ$ ), a struktura najprawdopodobniej jest stabilizowana przez wiążące oddziaływanie orbitalu  $d_{yz}$  kobaltu i orbitali  $n$  wolnych par elektronowych ekwatorialnych atomów azotu pierścienia korynowego (orbital HOMO, panel A na Rysunku 8.18). W tym przypadku efektywne nakładanie orbitali uwarunkowane jest zgięciem układu wiązań aksjalnych N<sub>21</sub>-Co i N<sub>23</sub>-Co. Należy również zwrócić uwagę, że intensywna zmiana kąta walencyjnego N<sub>21</sub>-Co-N<sub>23</sub> odpowiada długościom wiązania Co-C<sub>Me</sub>, w zakresie których wyznaczona krzywa energii potencjalnej stanu S<sub>1</sub> formy *base off* (Panel górny na Rysunku 8.18) charakteryzuje się plateau. Na odcinku tym w zakresie 2.00 Å - 2.30 Å obejmującym między innymi minimum energii stanu S<sub>1</sub>, zmiana długości wiązania Co-C<sub>Me</sub> powoduje bardzo niewielki wzrost energii stanu wzbudzonego, poniżej 1 kcal/mol. Ponieważ wydłużanie wiązania Co-C<sub>Me</sub> nie może prowadzić do konwersji wewnętrznej S<sub>1</sub>/S<sub>0</sub>, tak więc jedynie aktywny udział struktury pierścienia korynowego może stanowić drogę do energetycznie efektywnego przecięcia powierzchni potencjalnych stanu S<sub>1</sub> i S<sub>0</sub>. Zgodnie z przedstawioną powyżej analizą, współrzędną aktywną w największym stopniu odpowiadającą za proces konwersji wewnętrznej będzie kąt walencyjny N<sub>21</sub>-Co-N<sub>23</sub>.

W celu zbadania procesu konwersji wewnętrznej wykonano obliczenia mające na celu wyznaczenie powierzchni energii potencjalnej stanu wzbudzonego S<sub>1</sub> jako funkcji długości wiązania Co-C<sub>Me</sub> i wartości kąta walencyjnego N<sub>21</sub>-Co-N<sub>23</sub>. Wyznaczona powierzchnia PES, wraz z zaznaczoną ścieżką prowadzącą do konwersji wewnętrznej oraz obliczoną barierą energetyczną tego procesu, przedstawiona jest na Rysunku 8.20. Na rysunku zamieszczono również strukturę geometryczną [Co<sup>III</sup>(koryna)]-Me<sup>+</sup> w punkcie odpowiadającym najniższej energii bariery przecięcia stanów S<sub>1</sub>/S<sub>0</sub>. Przedstawione rezultaty pokazują, że maksymalna wartość energii dla bariery przecięcia stanów S<sub>1</sub>/S<sub>0</sub> na drodze zginania układu wiązań N<sub>21</sub>-Co i N<sub>23</sub>-Co wynosi  $\sim 13$  kcal/mol. Wynik ten pozwala stwierdzić, że ten parametr geometryczny jest główną współrzędną aktywną w strukturze pierścienia korynowego, odpowiedzialną za efektywny energetycznie proces konwersji wewnętrznej formy *base off* metylokobalaminy. Minimalna wyznaczona wartość bariery energetycznej procesu konwersji wewnętrznej, obliczona jako różnica energii w minimum stanu S<sub>1</sub> struktury [Co<sup>III</sup>(koryna)]-Me<sup>+</sup>, IIIB(S<sub>1min</sub>), a punktem o najniższej energii na szwielu przecięcia stanu wzbudzonego i podstawowego, wynosi  $\Delta E_{IC}^{Me} = 9.9$  kcal/mol. Jak pokazano na Rysunku 8.20, efektywnie proces konwersji przebiega poprzez zgięcie układu wiązań aksjalnych N<sub>21</sub>-Co-N<sub>23</sub> sprzężone ze skróceniem wiązania Co-C<sub>Me</sub>.

Procesem konkurencyjnym w stosunku do konwersji wewnętrznej jest dysocjacja grupy metylowej. Proces ten bezpośrednio z minimum energii stanu S<sub>1</sub> formy *base off*,



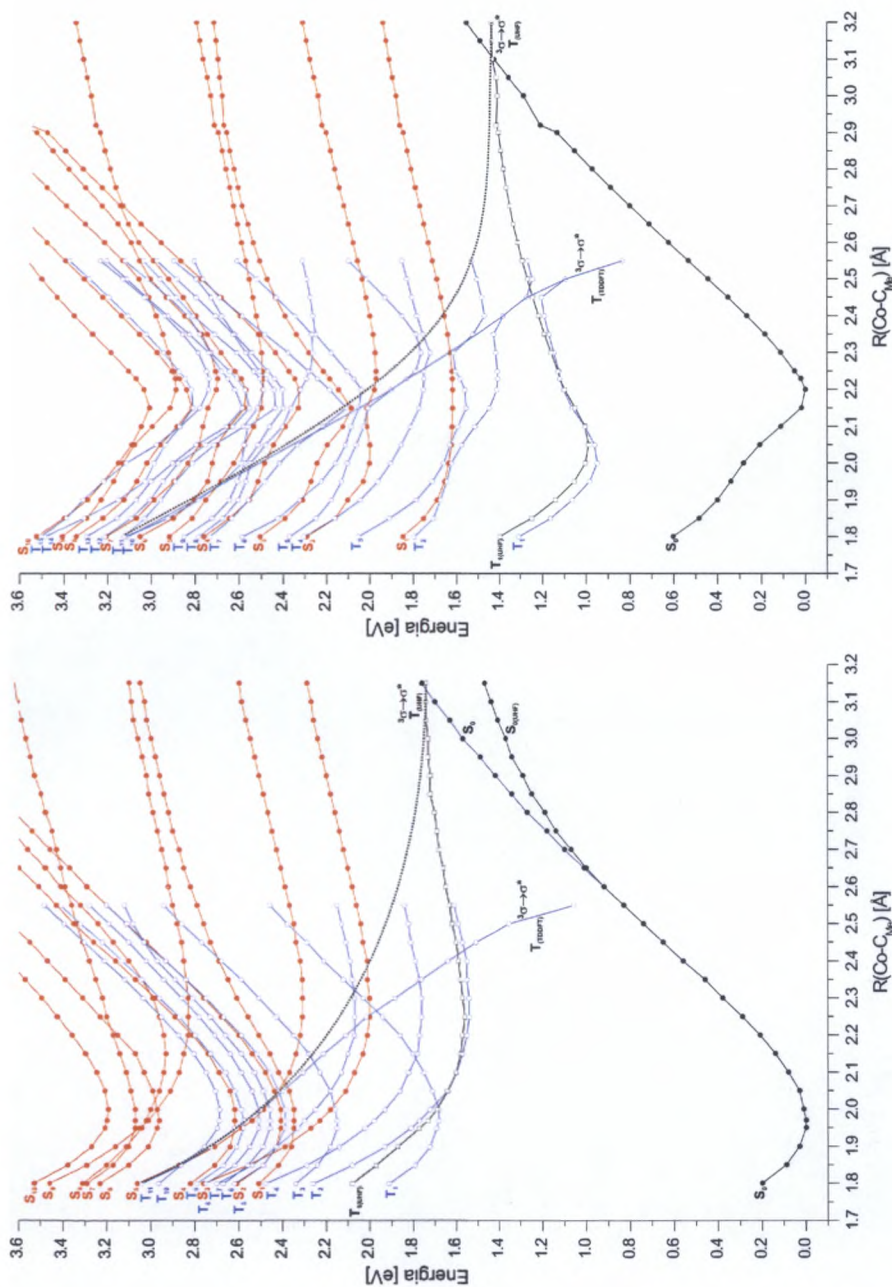


Rysunek 8.20: Panel lewy: powierzchnia energii potencjalnej  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$  dla zoptymalizowanej geometrii w stanie  $S_1$  jako funkcja długości wiązania  $\text{Co-C}_{\text{Me}}$  i kąta walencyjnego  $\text{N}_{21}\text{-Co-N}_{23}$  z zaznaczonym szwem przecięcia stanów  $S_1/S_0$  i ścieżką prowadzącą do konwersji wewnętrznej. Panel prawy: geometria struktury  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$  w punkcie odpowiadającym najniższej energii bariery przecięcia stanów  $S_1/S_0$

IIIB( $S_{1min}$ ), prowadzi do utworzenia rodnika metylowego i kobalto(II)koryny w stanie wzbudzonym  $S_1$  (VIB( $S_{1min}$ ) na Rysunku 8.16 i 8.17). Obliczona energia dysocjacji  $\Delta E_B^{Me}$  wynosi 4.4 kcal/mol. Zgodnie z sugestią przedstawioną w Rozdziale 8.2.1 wyznaczona bariera konwersji wewnętrznej  $\Delta E_{IC}^{Me}$  oraz energia dysocjacji grupy metylowej  $\Delta E_B^{Me}$  nie pozwalają jednak na ilościową interpretację eksperymentalnych danych wydajności kwantowej procesu fotolizy formy *base off* metylokobalaminy. Przewiduje się, że wartości  $\Delta E_{IC}^{Me}$  oraz  $\Delta E_B^{Me}$  powinny mieć zbliżoną energię, co oznacza, że najprawdopodobniej w wyniku błędu stosowanej metody obliczeniowej mamy do czynienia z przeszacowaniem i niedoszacowaniem energii, odpowiednio dla bariery konwersji wewnętrznej i energii dysocjacji rodnika metylowego. Niemniej, wynikające z rezultatów obliczeń, proponowane mechanizmy konwersji i fotolizy pozostają konsystentne z faktami doświadczalnymi.

Jedną z eksperymentalnie postulowanych różnic w procesie fotolizy formy *base on* i *base off* alkilokobalaminy jest w przypadku formy *base off* możliwość udziału stanu trypletowego w fotodysocjacji aksjalnego liganda alkilowego. Na Rysunku 8.21 zamieszczono krzywe energii potencjalnej kilku najniższych, wzbudzonych stanów singletowych i trypletowych jako funkcję długości wiązania Co- $C_{Me}$  dla formy *base off* metylokobalaminy,  $[Co^{III}(koryna)]-Me^+$ . Krzywe te otrzymano stosując metodę TDFT, odpowiednio dla wzbudzeń wertykalnych przy zoptymalizowanej geometrii w stanie  $S_0$  (lewy panel) oraz dla zoptymalizowanej geometrii w stanie wzbudzonym  $S_1$  (prawy panel). Dla formy *base on* i *base off* zachowanie się krzywej energii stanu singletowego  $S_1$  i repulsywnego stanu trypletowego  $^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  względem długości wiązania Co- $C_{Me}$  jest bardzo podobne (Rysunek 8.2, 8.3 i 8.21). Wyraźną różnicę można natomiast zaobserwować w przypadku krzywych najniższych stanów trypletowych dla zoptymalizowanej geometrii w stanie  $S_1$ . Dla formy *base on*, krzywe stanów trypletowych  $T_1 - T_3$  wykazują niewielką, ale wyraźną separację energetyczną od krzywej stanu singletowego  $S_1$  (lewy panel na Rysunku 8.3). W przypadku formy *base off* energia stanów trypletowych  $T_2$  i  $T_3$ , w zakresie długości wiązania Co- $C_{Me}$  od 1.95 Å do 2.10 Å jest zbliżona do energii stanu singletowego  $S_1$ , a kształt krzywych wskazuje na możliwość występowania przecięć. Efektywność takich przecięć dla przejścia interkombinacyjnego singlet  $\rightarrow$  tryplet zależy od wartości sprzężenia spinowo-orbitalnego. Jedną z dobrze znanych w fotofizyce związków organicznych metod oceny efektywności takiego przejścia może być zastosowanie reguły El Sayed-a [144]. Zgodnie z nią szybkie przejścia interkombinacyjne są możliwe jeżeli orbitale zajęte w stanie podstawowym w konfiguracji stanu wzbudzonego, odpowiednio singletowego i trypletowego, wzajemnie nakładają się na siebie w wyniku rotacji o kąt 90°. I tak zgodnie z tymi regułami, szybkim przejściom interkombinacyjnym odpowiadają na przykład następujące





Rysunek 8.21: Krzywe energii potencjalnej wzbudzonych stanów singletowych (kolor czerwony) i trypletowych (kolor niebieski) wyznaczone metodą TDDFT dla zoptymalizowanej geometrii w stanie podstawowym  $S_0$  (lewy panel) i zoptymalizowanej geometrii w stanie wzbudzonym  $S_1$  (prawy panel) kompleksu  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$  jako funkcja długości wiązania  $\text{Co-C}_{\text{Me}}$ . Symbole S i T oznaczają odpowiednio stan singletowy i trypletowy. Krzywe stanu singletowego i trypletowego oznaczone  $S_0(\text{UHF})$ ,  $T_1(\text{UHF})$  i  $T_1(\text{UHF})^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  otrzymano z obliczeń z zastosowaniem spinowo nieograniczonej metody DFT z zoptymalizacją geometrii odpowiednio w stanie podstawowym i najniższym stanie trypletowym. Dla zoptymalizowanej geometrii w stanie  $S_1$  (prawy panel) krzywe UHF stanu trypletowego wyznaczono dla optymalnej geometrii stanu  $S_1$

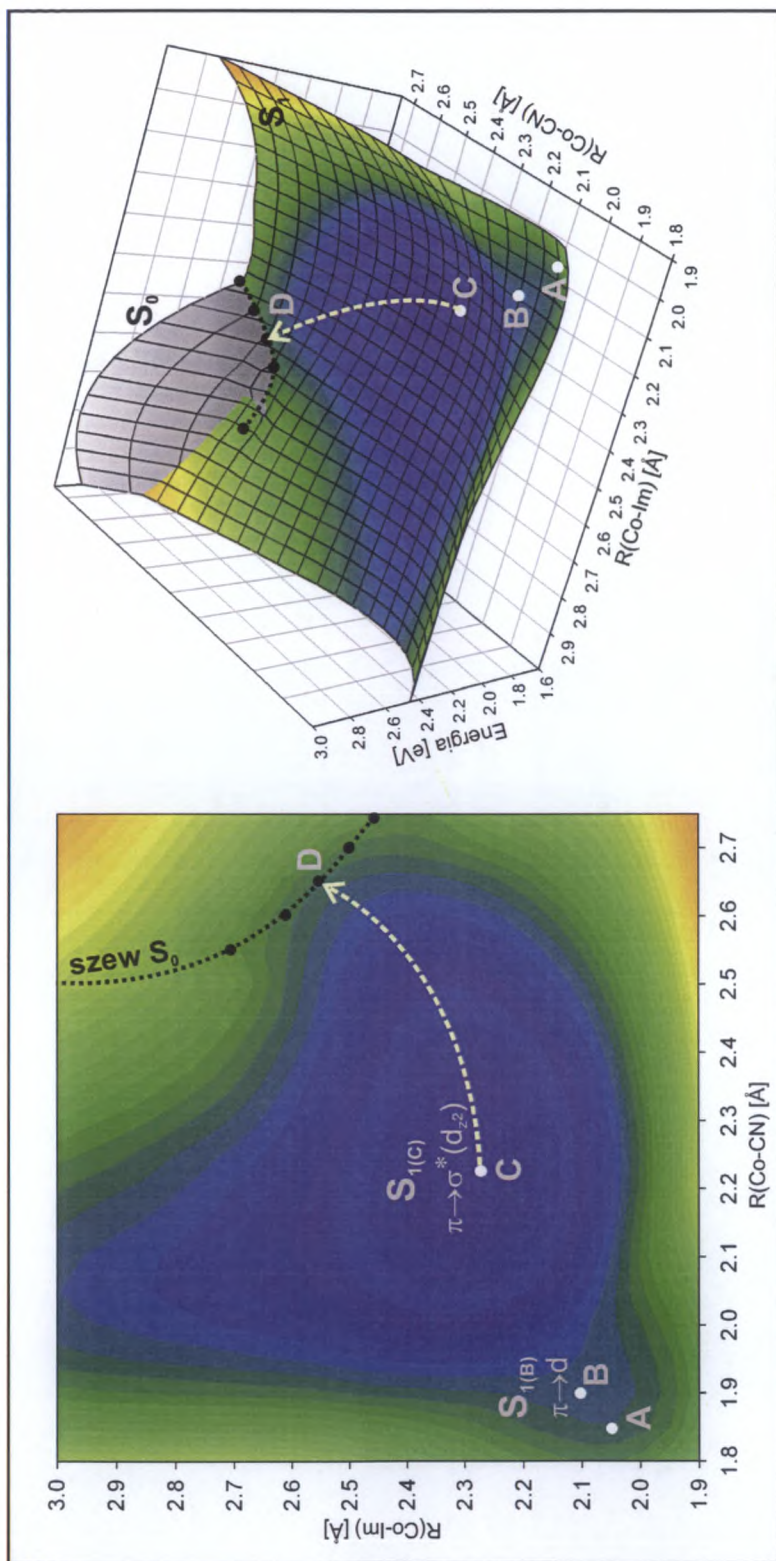
przejścia:  $^1(n, \pi^*) \rightarrow ^3(\pi, \pi^*)$  i  $^1(\pi, \pi^*) \rightarrow ^3(n, \pi^*)$ , gdzie  $n$  i  $\pi$  położone są wzdłuż dwóch różnych płaszczyzn tworzących kąt  $90^\circ$ . W rozważanym przypadku przecięć stanów  $T_2$  i  $T_3$  i  $S_1$  dla formy *base off* metylokobalaminy, krzywe stanu  $T_2$  i  $T_3$  odpowiadają trypletowym stanom wzbudzonym, odpowiednio o charakterze  $d_{yz} + \pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$  i  $d_{xz} + \pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$ . Konfiguracje trypletowych stanów wzbudzonych można więc zapisać następująco:  $^3(d_{yz}, \sigma^*)$  i  $^3(d_{xz}, \sigma^*)$ , a konfigurację najniższego stanu singletowego formy *base off* można przedstawić jako  $^1(d_{yz}, \sigma^*)$ . Przy zastosowaniu reguły El Sayeda dla stanów, w których wzbudzenie elektronowe następuje z orbitali  $d$  [145], w rozważanych przypadkach możliwych przejść interkombinacyjnych, jedno z nich, a mianowicie przejście pomiędzy stanami  $^1(d_{yz}, \sigma^*) \rightarrow ^3(d_{xz}, \sigma^*)$  powinno być szybkie.

Przejście do stanu trypletowego będzie w dalszej kolejności w wyniku przecięcia z repulsywnym stanem  $^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$  prowadzić do dysocjacji liganda metylowego z utworzeniem pary rodnikowej w stanie trypletowym. Scharakteryzowany mechanizm fotodysocjacji liganda metylowego dla formy *base off* metylokobalaminy, przewidujący możliwość udziału stanu trypletowego, może więc być obserwowanym eksperymentalnie konkurencyjnym procesem w stosunku do konwersji wewnętrznej.

## 8.4 Bezpromienista dezaktywacja stanu $S_1$ CNCbl

W celu wyjaśnienia procesu bezpromienistej dezaktywacji stanu  $S_1$  cyjanokobalaminy wykonano obliczenia prowadzące do wyznaczenia powierzchni energii potencjalnej jako funkcji długości wiązań aksjalnych Co- $C_{CN}$  i Co- $N_{Im}$ . Wyznaczona powierzchnia PES przedstawiona jest na Rysunku 8.22. Charakteryzuje się ona jednym, głębokim minimum energii (punkt C), które odpowiada geometrii o znacznie wydłużonych wiązaniach aksjalnych. W punkcie C stan wzbudzony  $S_{1(C)}$  zgodnie z wynikami obliczeń, został scharakteryzowany jako stan typu LSBCT( $\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$ ). Fragment powierzchni PES w zakresie do  $\sim 1.95$  Å i  $\sim 2.00$  Å dla długości wiązań Co- $C_{CN}$  i Co- $N_{CN}$  odpowiada stanowi elektronowemu o podobnym typie LMCT, jednak charakter tego stanu jest nieco inny, a mianowicie  $\pi \rightarrow d_{xy}$ . Analiza kształtu wyznaczonej powierzchni PES, wskazuje, że przejście od stanu  $\pi \rightarrow d_{xy}$  do  $\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$  może zachodzić bez bariery energetycznej.

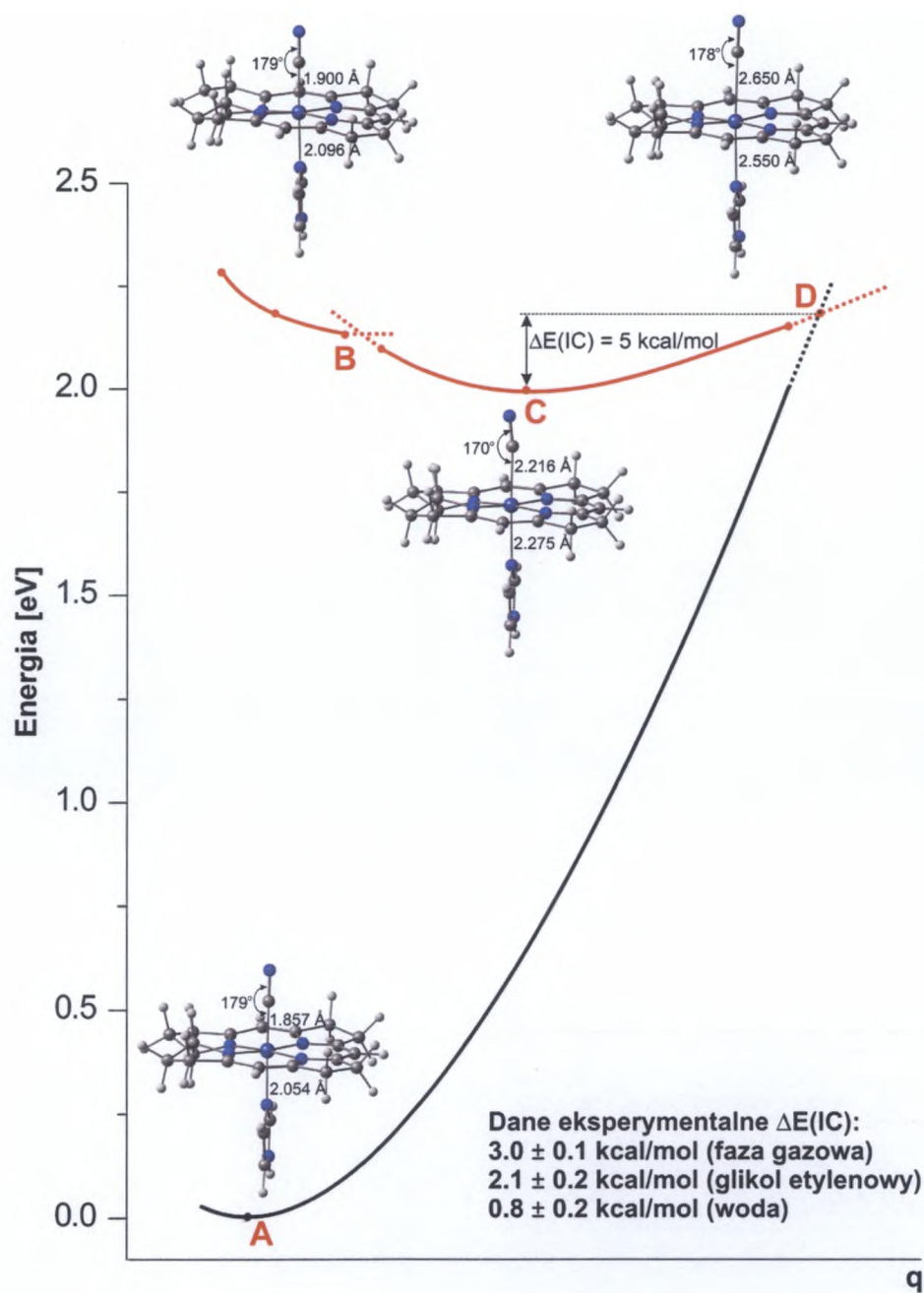
Cząsteczka cyjanokobalaminy wzbudzona światłem o długości fali 550 nm ulega wzbudzeniu do stanu o charakterze  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Następnie w wyniku relaksacji geometrii (Rysunek 7.4) osiąga minimum energii odpowiadające stanowi elektronowemu o charakterze  $\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$  - punkt C na powierzchni PES. Najprawdopodobniej przejście do stanu w minimum energii, może odbywać się za pośrednictwem stanu  $\pi \rightarrow d_{xy}$  (punkt B). W eksperymentalnie, mierzonym czasie życia stanu wzbudzonego obserwuje się



Rysunek 8.22: Powierzchnia energii potencjalnej stanu  $S_1$  dla  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{CN}^+$ , wyznaczona względem długości wiązań aksjalnych  $\text{Co-CN}$  i  $\text{Co-Im}$ . Punkt A - odpowiada optymalnej geometrii stanu podstawowego, punkt B - odpowiada optymalnej geometrii stanu  $S_1(\text{B})$  otrzymanej przy zamrożeniu wiązania  $\text{Co-C}$  dla  $R=1.90 \text{ \AA}$  i optymalizacji pozostałych parametrów geometrycznych cząsteczki, punkt C - odpowiada równowagowej geometrii stanu  $S_1$ , punkt D - przecięcie powierzchni stanów  $S_1/S_0$  o najniższej barierze w stosunku do minimum C. Czarną linią przerywaną zaznaczono szew przerywaną  $S_1$  i  $S_0$ . Białą linią przerywaną zaznaczono ścieżkę prowadzącą do punktu, w którym następuje konwersja wewnętrzna

podpikosekundowa składowa odpowiadająca konwersji wewnętrznej z wyjściowego stanu wzbudzonego do stanu  $S_1$  [31]. Taka składowa może odpowiadać występowaniu przejściowego stanu elektronowego i w badanym mechanizmie dezaktywacji może nim być wskazany stan  $\pi \rightarrow d_{xy}$ . Ponieważ stan  $S_1$  w minimum energii charakteryzuje się osłabieniem wiązań aksjalnych to ich wydłużanie nie powinno wiązać się ze znacznym wzrostem energii stanu wzbudzonego. Takie zachowanie się energii stanu wzbudzonego, pozwala sądzić, że zmiana długości wiązań aksjalnych w największym stopniu odpowiada za proces konwersji wewnętrznej (IC, Internal Conversion). Istotnie, jak pokazują rezultaty obliczeń, wydłużenie wiązań aksjalnych prowadzi do energetycznie efektywnego przecięcia stanów  $S_1/S_0$  (punkt D, Rysunek 8.22). Biorąc pod uwagę położenie punktu D na powierzchni PES oraz kształt tej powierzchni względem długości wiązania  $\text{Co}-\text{C}_{\text{CN}}$ , można stwierdzić, że wydłużenie tego wiązania aksjalnego prowadzi do konwersji wewnętrznej, a nie do jego zerwania. Otrzymany rezultat stanowi ważny argument w świetle stwierdzonej doświadczalnie trwałości fotochemicznej cyjanokobalaminy. Wyznaczona na podstawie wyników obliczeń bariera energetyczna omawianej konwersji wewnętrznej wynosi 5 kcal/mol. Proces konwersji wewnętrznej, schematycznie przedstawiony jest na Rysunku 8.23. Otrzymana energia bariery jest zbieżna z wartościami doświadczalnymi, które wynoszą od 0.8 - 3.0 kcal/mol w zależności od rozpuszczalnika [31]. Różnica pomiędzy otrzymaną wartością bariery IC a wartością doświadczalną może być związana między innymi z błędem metody obliczeniowej oraz zastosowanym w obliczeniach prostym modelem rozpuszczalnikowym. Należy również zwrócić uwagę, że w zastosowanej metodyce obliczeń do modelowania procesu IC i wyznaczania bariery, użyto tylko dwóch parametrów geometrycznych. Tymczasem w rzeczywistości w procesie konwersji wewnętrznej biorą udział drgania normalne molekuly, które odpowiadają równoczesnej zmianie wielu parametrów geometrycznych. W uzupełnieniu należy dodać, że w modelowaniu procesu konwersji brano również pod uwagę zmianę kąta walencyjnego  $\text{Co}-\text{C}_{\text{CN}}-\text{N}_{\text{CN}}$ , jako współrzędną aktywną. Niemniej wpływ zmian tego kąta na wysokość wyznaczonej bariery energetycznej był znikomy.





Rysunek 8.23: Schemat procesu konwersji wewnętrznej stanu  $S_1$  Im-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-CN<sup>+</sup>

## 8.5 Porównanie reaktywności fotochemicznej MeCbl i AdoCbl

Zgodnie z danymi eksperymentalnymi [31], metylokobalamina wzbudzona falą światła o długości 400 nm ulega w 25% procesowi fotolizy. Pozostała część na drodze przejść bezpromienistych osiąga stan elektronowy o charakterze MLCT, którego czas życia wynosi około 1-2 ns. Stan ten jest również krótkożyjącym stanem wzbudzonym w przypadku wzbudzenia falą światła o długości 520 nm. Ze stanu tego metylokobalamina ulega z 14% wydajnością fotolizie, natomiast w 86% następuje bezpromienista dezaktywacja do stanu podstawowego. Eksperymentalnie wyznaczona bariera konwersji wewnętrznej, w zależności od rozpuszczalnika, wynosi  $\sim 11$  kcal/mol i  $\sim 7$  kcal/mol, odpowiednio dla wody i glikolu etylenowego.

Adenozylokobalamina wzbudzona światłem w podobnym zakresie długości fali na drodze progresji przez dwa lub trzy krótkożyjące stany wzbudzone, ulega fotochemicznej homolizie z prawie 100% wydajnością. Eksperymentalnie wyznaczona bariera dla dysocjacji wiązania Co-C<sub>Ado</sub> wynosi  $\sim 5$  kcal/mol w przypadku pomiarów w roztworze glikolu etylenowego i  $\sim 3.9$  kcal/mol w roztworze wodnym. Zmierzony eksperymentalnie czas, po którym następuje dysocjacja wiązania z wzbudzonego stanu elektronowego wynosi 28 ps w glikolu etylenowym i 100 ps w roztworze wodnym w temperaturze pokojowej. Czas ten jest zależny od rozpuszczalnika oraz temperatury. W roztworze wodnym ulega on zmianie od  $\sim 150$  ps do 50 ps przy wzroście temperatury od 10° C do 70° C [31].

Dane eksperymentalne dotyczące fotolizy formy *base off* metylo- i adenozylokobalaminy wskazują na występowanie konkurencyjności pomiędzy fotohomolizą wiązania Co-C<sub>Me</sub> i Co-C<sub>Ado</sub> a szybką konwersją wewnętrzną do stanu podstawowego [33]. Oba procesy zachodzą przypuszczalnie z najniższego wzbudzonego stanu singletowego o czasie życia od 18 ps do 60 ps. Dominujący, pikosekundowy kanał dezaktywacji, w świetle eksperymentu, mógłby być związany ze zmianą struktury elektronowej stanu wzbudzonego w wyniku zamiany aksjalnego liganda azotowego na molekulę wody. W porównaniu do formy *base on*, stała szybkości reakcji konwersji wewnętrznej dla formy *base off* zwiększa się o około 10 razy w przypadku metylokobalaminy i około 10 - 50 razy w przypadku adenozylokobalaminy.

Pomimo, że badania spektroskopowe w sposób znaczący są w stanie opisać zjawiska fotochemiczne badanych kobalamin, to jednak, zarówno charakter stanów wzbudzonych zaangażowanych w proces fotochemiczny jak i przede wszystkim reakcja fotolizy, pozostają w dużej mierze niewyjaśnione na poziomie molekularnym.

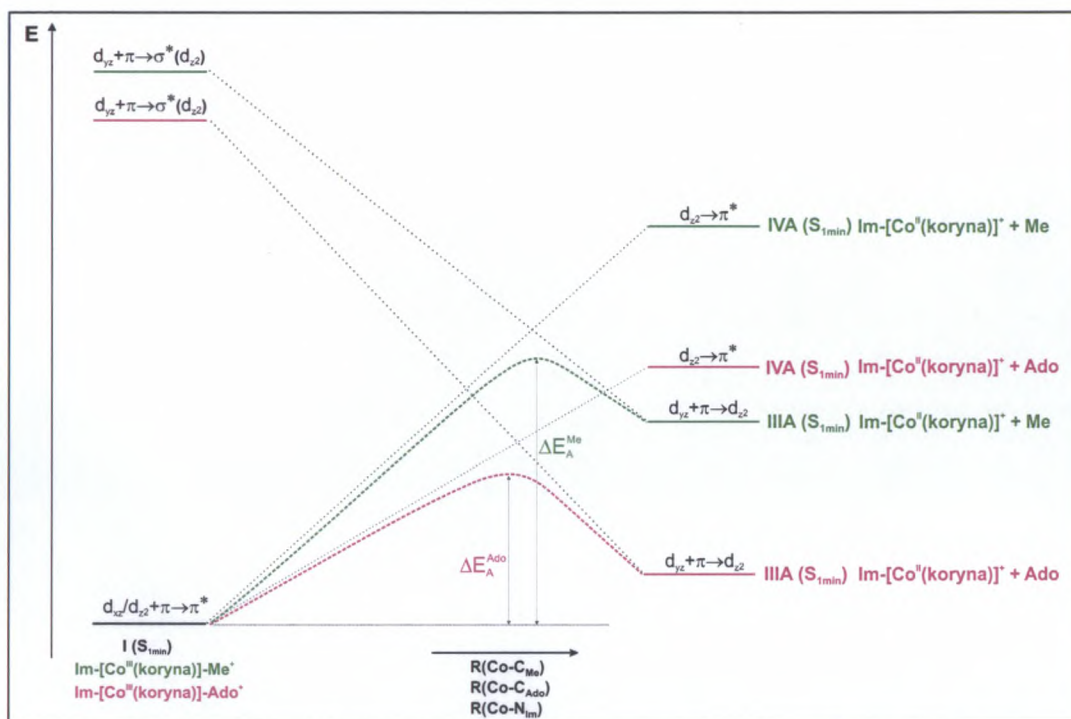
Tablica 8.2: Wyznaczone energie barier na ścieżce A i B reakcji fotochemicznej dla  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$  i  $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Ado}^+$

Bariera		$\Delta E$ [kcal/mol]	
		Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Me <sup>+</sup>	Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Ado <sup>+</sup>
ścieżka A			
I(S <sub>1min</sub> ) → IIA(ISC)	$\Delta E_{\text{Dys(A)}}^{\text{R}}$	7.1	3.9
I(S <sub>1min</sub> ) → IIIA(S <sub>1min</sub> )		8.2	2.0
I(S <sub>1min</sub> ) → IVA(S <sub>1min</sub> )		16.6	10.4
ścieżka B			
I(S <sub>1min</sub> ) → IIB(TS)	$\Delta E_{\text{MLCT/LF}}^{\text{R}}$	10.9	8.8
IIIB(S <sub>1min</sub> ) → VIB(S <sub>1min</sub> )	$\Delta E_{\text{B}}$	4.4	1.9
IIIB(S <sub>1min</sub> ) → IVB(IC)	$\Delta E_{\text{IC}}$	9.9	11.4
IIIB(S <sub>1min</sub> ) → VB(ISC)	$\Delta E_{\text{ISC}}$	1.3	

Na podstawie wyników badań teoretycznych, zaproponowano mechanizm oparty o dwie, potencjalnie możliwe ścieżki reakcji fotochemicznej, oznaczone jako A i B. Pierwsza z nich (A), bezpośrednio z minimum stanu  $\text{S}_1$ ,  $\text{I}(\text{S}_{1\text{min}})$ , prowadzi do homolitycznego zerwania wiązania  $\text{Co-C}_R$  ( $R=\text{Me}$ ,  $\text{Ado}$ ). Druga (B), poprzez stan przejściowy TS i związana z nim barierę energetyczną, wynikającą z przecięcia stanów  $\text{MLCT}(\text{d} \rightarrow \pi^*)$  i  $\text{LF}(\text{d} \rightarrow \sigma^*)$  oraz częściowe lub całkowite odłączenie imidazolu otwiera kanał do bezpromienistej dezaktywacji. Ścieżka B związana jest z utworzeniem metastabilnego produktu, oznaczonego jako  $\text{IIIB}(\text{S}_{1\text{min}})$ , odpowiadającego formie *base off* kobal(III)aminy w stanie wzbudzonym  $\text{S}_1$  o charakterze  $\text{LF}(\text{d} \rightarrow \sigma^*)$ . Stan ten może ulegać efektywnie konwersji wewnętrznej do stanu  $\text{S}_0$ , a następnie poprzez przyłączenie imidazolu odtwarzana jest forma *base on*. Forma *base off* ze stanu  $\text{LF}(\text{d} \rightarrow \sigma^*)$  może także ulegać fotolizie z utworzeniem produktu - kobal(II)aminy. Stan wzbudzony  $\text{S}_1$  tego produktu o konfiguracji  $1(\text{d}_{yz}^1 \text{d}_{z^2}^2)$  ulega następnie bezpromienistej dezaktywacji do stanu podstawowego o konfiguracji  $1(\text{d}_{yz}^2 \text{d}_{z^2}^1)$ . Stany o takiej konfiguracji elektronowej wykazują niewielką różnicę energii i stan wzbudzony w wyniku drgań oscylacyjnych ulega łatwo dezaktywacji.

Na podstawie otrzymanych rezultatów obliczeń można stwierdzić, że różnice w fotodysocjacji metylo- i adenozylokobalaminy są związane z różnicami energii poszczególnych barier na proponowanych ścieżkach fotoreakcji. W Tablicy 8.2 zestawiono obliczone bariery energetyczne na wyznaczonych ścieżkach A i B, odpowiednio dla  $\text{MeCbl}$  i  $\text{AdoCbl}$ . Z zamieszczonych danych widać, że bariery reakcji fotolizy są mniejsze dla  $\text{AdoCbl}$  zarówno na ścieżce A jak i B, w porównaniu do wyznaczonych barier dla  $\text{MeCbl}$ . Natomiast bariera konwersji wewnętrznej ze stanu  $\text{S}_1$  formy *base off* ( $\text{IIIB}(\text{S}_{1\text{min}}) \rightarrow \text{IVB}(\text{IC})$ ) jest mniejsza w przypadku  $\text{MeCbl}$ .

Wyznaczone energie dysocjacji  $\Delta E_{\text{Dys(A)}}$  na ścieżce A, odpowiadającej bezpośredniej fotolizie liganda metylowego i adenozyłowego, odpowiednio dla metylo- i adenozylokobalaminy, nie decydują jednak bezpośrednio o energetyce tego procesu. Ostatecznie bariera energetyczna fotolizy wiązania  $\text{Co-C}_{\text{Me}}$  i  $\text{Co-C}_{\text{Ado}}$  określona będzie przez wysokość bariery  $\Delta E_{\text{A}}^{\text{Me}}$  i  $\Delta E_{\text{A}}^{\text{Ado}}$  powstającej w wyniku przecinania się powierzchni stanów wzbudzonych o charakterze MLCT i LF w trakcie zerwania wiązania  $\text{Co-C}_{\text{R}}$  ( $\text{R}=\text{Me}, \text{Ado}$ ). W sposób schematyczny tworzenie się bariery energetycznej związanej z przecinaniem stanów wzbudzonych na drodze bezpośredniej dysocjacji wiązania aksjalnego  $\text{Co-C}_{\text{Me}}$  i  $\text{Co-C}_{\text{Ado}}$  ze stanu  $\text{S}_1$ , odpowiednio dla metylo- i adenozylokobalaminy przedstawiono na Rysunku 8.24. Obliczenie wysokości barier  $\Delta E_{\text{A}}^{\text{Me}}$  i  $\Delta E_{\text{A}}^{\text{Ado}}$  nie jest jednak możliwe



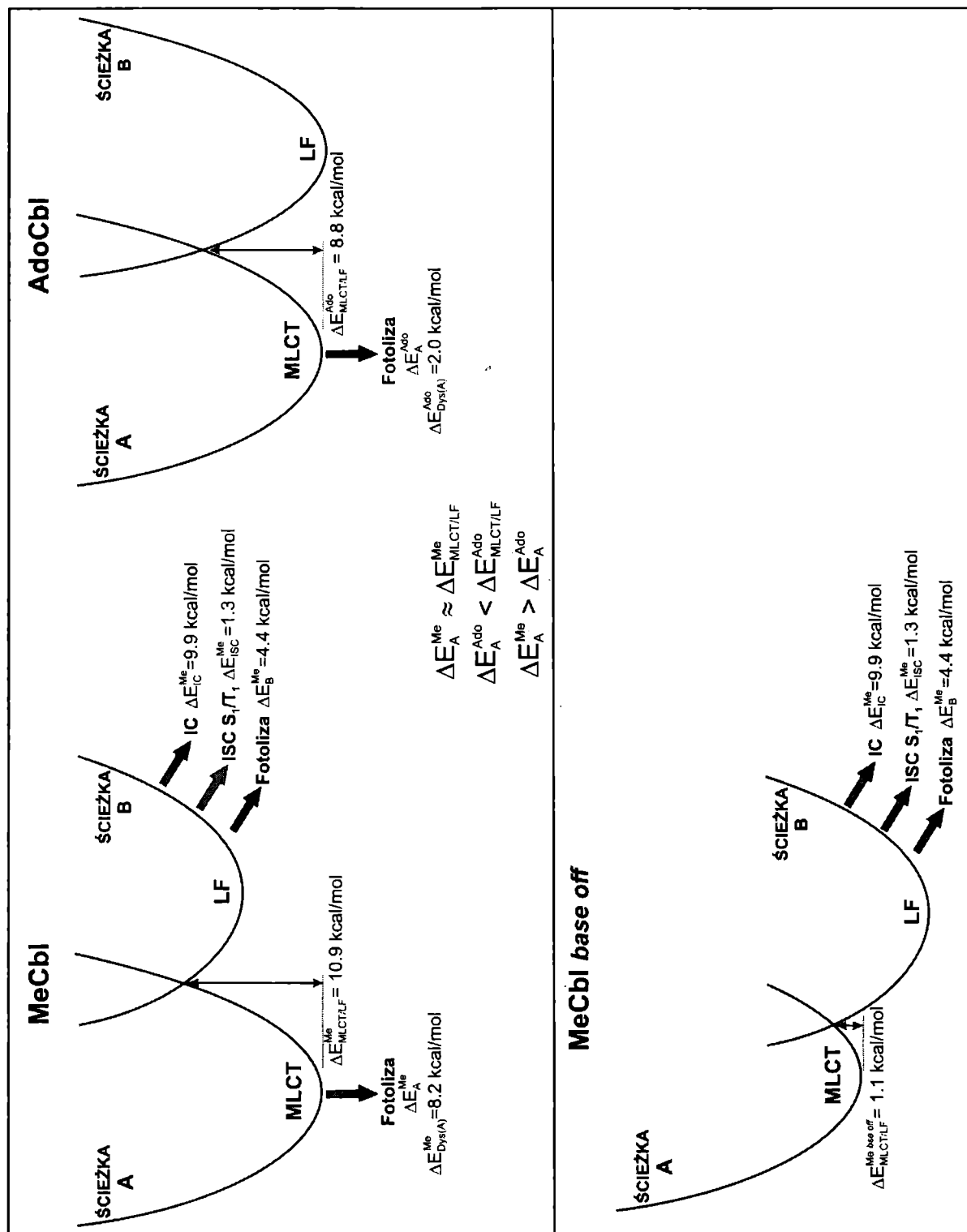
Rysunek 8.24: Schemat przecinania się stanów wzbudzonych o charakterze MLCT( $d \rightarrow \pi^*$ ) i LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ) na ścieżce A mechanizmu fotolizy dla metylo- i adenozylokobalaminy, odpowiednio w trakcie wydłużania wiązania aksjalnego  $\text{Co-C}_{\text{Me}}$  i  $\text{Co-C}_{\text{Ado}}$

przy zastosowaniu metody DFT i jest związane z faktem, iż przy wydłużaniu wiązania do odległości odpowiadającej jego zerwaniu, funkcja falowa DFT nie opisuje poprawnie struktury elektronowej. Jedynie na podstawie położenia stanów wzbudzonych w minimum energii stanu  $\text{S}_1$  oraz energii stanów wzbudzonych produktu fotolizy możliwa jest jakościowa ocena wysokości tych barier. Zgodnie z przedstawionym schematem, wysokość bariery dla fotolizy wiązania  $\text{Co-C}_{\text{Me}}$  i  $\text{Co-C}_{\text{Ado}}$  powinna korelować z wyznaczonymi wartościami energii dysocjacji  $\Delta E_{\text{Dys(A)}}^{\text{Me}}$  i  $\Delta E_{\text{Dys(A)}}^{\text{Ado}}$ . Przewidywana wysokość barier  $\Delta E_{\text{A}}^{\text{Me}}$  i  $\Delta E_{\text{A}}^{\text{Ado}}$  odpowiada nieco wyższym energiom niż odpowiednie wartości energii dysocjacji i jedno-



częściej powinny one spełniać następującą zależność:  $\Delta E_A^{\text{Me}} > \Delta E_A^{\text{Ado}}$ .

W zaproponowany mechanizmie o przebiegu reakcji fotochemicznej na ścieżce B decyduje wysokość bariery  $\Delta E_{\text{MLCT/LF}}$ , wynikającej z przecięcia się stanów MLCT( $d \rightarrow \pi^*$ ) i LS( $d \rightarrow \sigma^*$ ) na powierzchni stanu wzbudzonego  $S_1$  przy wydłużaniu wiązania Co-N<sub>Im</sub> z ligandem aksjalnym w pozycji *trans*, odpowiednio do liganda metylowego lub adenozyłowego. Ścieżka B, prowadząca do utworzenia formy *base off* metylo- i adenozylokobalaminy w stanie wzbudzonym  $S_1$  LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ), związana jest z otwarciem kanału do energetycznie efektywnej konwersji wewnętrznej. Zatem, zajście procesu konwersji uzależnione jest od wysokości bariery  $\Delta E_{\text{MLCT/LF}}^{\text{R}}$ , a właściwie od relacji energetycznej pomiędzy tą barierą a wartością  $\Delta E_A^{\text{R}}$ . Schematycznie, rozmieszczenie powierzchni energii potencjalnej stanów wzbudzonych MLCT i LF, relacje barier energetycznych dla ścieżki A i B badanego mechanizmu oraz kierunek procesów fotochemicznych przedstawiono na Rysunku 8.25. Zgodnie z wynikami obliczeń w przypadku metylokobalaminy (MeCbl), przewidywana energia bariery dla fotodysocjacji liganda metylowego jest porównywalna z energią bariery przejścia pomiędzy stanami MLCT i LF. Zależność  $\Delta E_A^{\text{Me}} \approx \Delta E_{\text{MLCT/LF}}^{\text{Me}}$  decyduje o współwystępowaniu procesu fotolizy na ścieżce A i konwersji wewnętrznej na ścieżce B. W adenozylokobalaminie (AdoCbl), wzajemne położenie powierzchni energii potencjalnej stanów MLCT i LF, charakteryzujące się porównywalną energią minimum stanu  $S_1$  MLCT i stanu  $S_1$  LF formy *base off*, odpowiada za częściowe obniżenie energii bariery  $\Delta E_{\text{MLCT/LF}}^{\text{Ado}}$  w porównaniu do  $\Delta E_{\text{MLCT/LF}}^{\text{Me}}$  dla metylokobalaminy. Jednakże, równocześnie energia tej bariery jest wyższa niż przewidywana energia bariery dla dysocjacji liganda adenozyłowego,  $\Delta E_A^{\text{Ado}} < \Delta E_{\text{MLCT/LF}}^{\text{Ado}}$ . Taka relacja energetyczna, praktycznie blokuje procesy fotochemiczne na ścieżce B, w tym kanał konwersji wewnętrznej. W warunkach rzeczywistych fotoreakcji może to odpowiadać znikomej szybkości procesu dezaktywacji stanu wzbudzonego adenozylokobalaminy na drodze konwersji wewnętrznej i bardzo wysokiej wydajności procesu fotolizy. Ponieważ energie bariery  $\Delta E_{\text{MLCT/LF}}^{\text{Me}}$  i  $\Delta E_{\text{MLCT/LF}}^{\text{Ado}}$ , odpowiadające za aktywność ścieżki B w proponowanym mechanizmie fotochemicznym, odpowiednio metylo- i adenozylokobalaminy, nie są znacząco różne, to jednocześnie zależność  $\Delta E_A^{\text{Me}} > \Delta E_A^{\text{Ado}}$  może wskazywać na występowanie różnicy w czasie życia stanu wzbudzonego metylo- i adenozylokobalaminy, z którego następuje proces fotolizy. Różnica w czasie życia stanu wzbudzonego znajduje potwierdzenie w danych eksperymentalnych, zgodnie z którymi czas ten odpowiada skali nanosekundowej i pikosekundowej odpowiednio dla metylo- i adenozylokobalaminy [31].



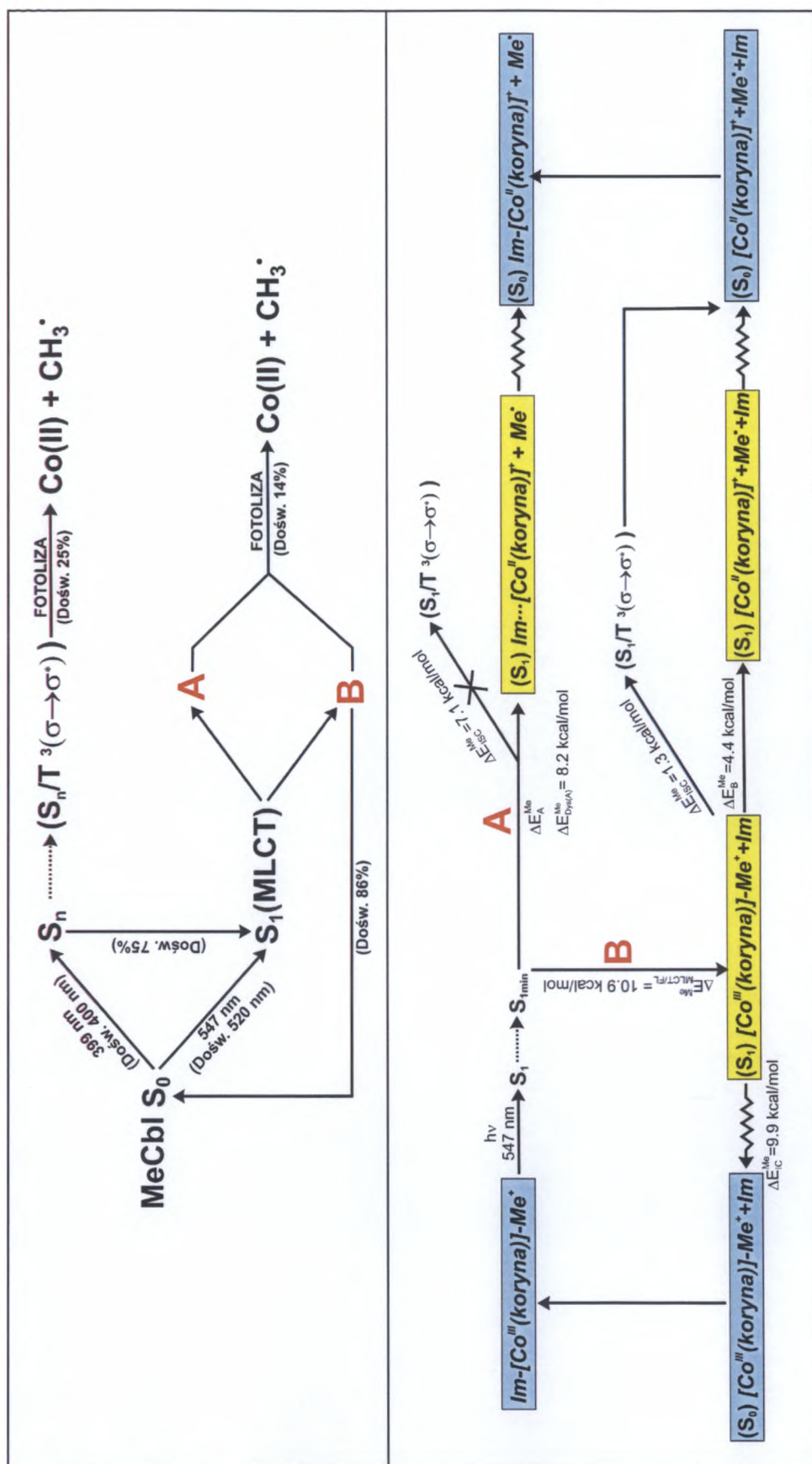
Rysunek 8.25: Schemat ułożenia powierzchni energii potencjalnej stanów wzbudzonych MLCT i LF, relacje barier energetycznych oraz kierunek procesów fotochemicznych dla ścieżki A i B badanego mechanizmu fotonolizy kompleksów Im-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-Me<sup>+</sup> (MeCbl), Im-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-Ado<sup>+</sup> (AdoCbl), H<sub>2</sub>O-[Co<sup>III</sup>(koryna)]-Me<sup>+</sup> (MeCbl base off)

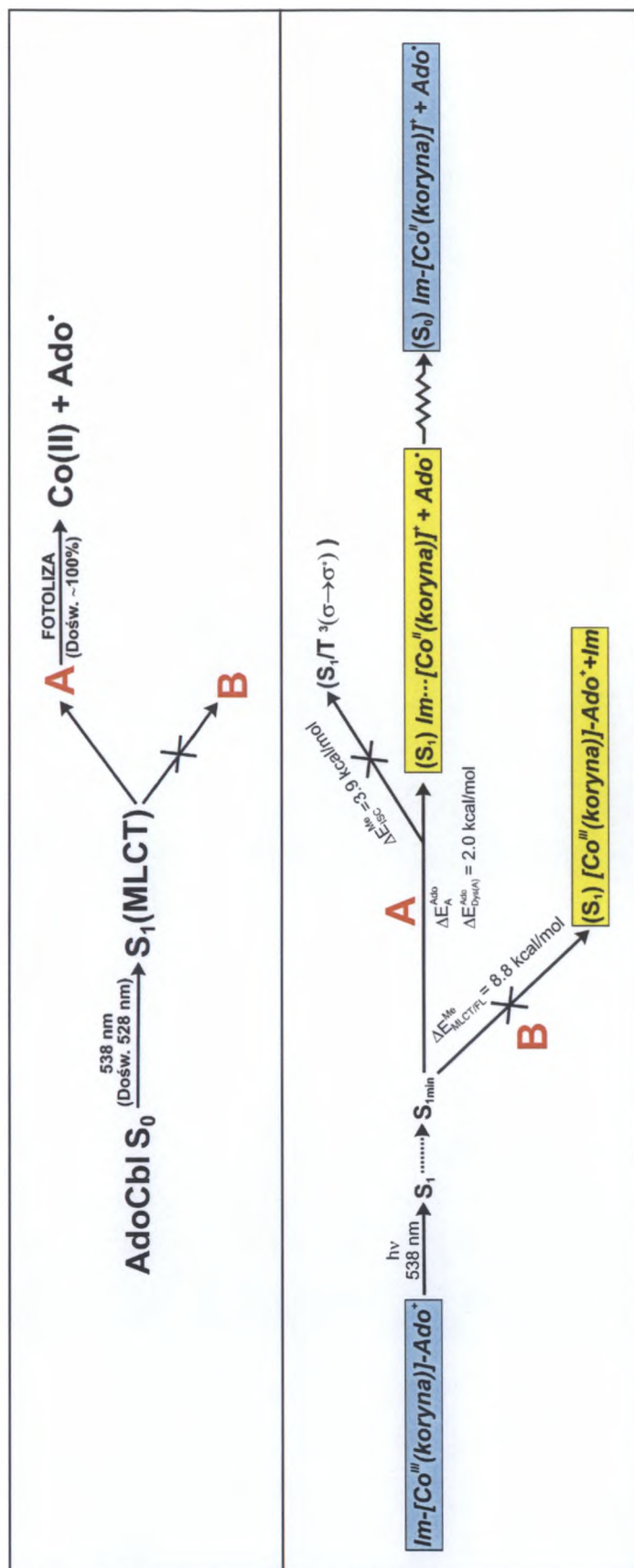
Zatem różnica w stopniu aktywności fotolitycznej metylo- i adenozylokobalaminy jest wynikiem różnicy wysokości bariery dla fotolitycznego zerwania wiązania Co-C<sub>Me</sub> i Co-C<sub>Ado</sub> oraz energetycznej blokady ścieżki B dla adenozylokobalaminy, co w tym przypadku jest równoważne z zablokowaniem drogi konwersji wewnętrznej stanu wzbudzonego.

W przypadku formy *base off* metylokobalaminy (MeCbl *base off*) procesy fotochemiczne będą zachodziły wyłącznie na ścieżce B proponowanego mechanizmu. W porównaniu do formy *base on*, wysokość bariery  $\Delta E_{\text{MLCT/LF}}^{\text{Me } base \text{ off}}$  jest dużo mniejsza na ścieżce prowadzącej do stanu S<sub>1</sub> o charakterze LF. Zależność  $\Delta E_{\text{MLCT/LF}}^{\text{Me}} > \Delta E_{\text{MLCT/LF}}^{\text{Me } base \text{ off}}$  i niewielka wartość bariery  $\Delta E_{\text{MLCT/LF}}^{\text{Me } base \text{ off}} = 1.1$  kcal/mol powoduje, że ścieżka A jest niekorzystna energetycznie, a stan wzbudzony MLCT formy *base off* może bardzo szybko na ścieżce B ulegać zmianie na metastabilny stan LF. Zgodnie z zaproponowanym mechanizmem stan S<sub>1</sub> LF metylokobalaminy ze zdysocjowanym "dolnym" ligandem aksjalnym (imidazol, woda - odpowiednio dla formy *base on* i *base off*), może ulegać efektywnej energetycznie konwersji wewnętrznej do stanu podstawowego. Dlatego też, szybkie przejście pomiędzy stanami MLCT i LF powinno powodować zwiększenie szybkości na ścieżce reakcji prowadzącej do konwersji wewnętrznej. Takie zwiększenie szybkości dezaktywacji stanu wzbudzonego formy *base off*, w porównaniu do formy *base on* jest obserwowane eksperymentalnie zarówno dla metylo- jak i adenozylokobalaminy [33].

Na ścieżce B badanego mechanizmu fotochemicznego konkurencyjnym procesem w stosunku do konwersji wewnętrznej jest fotoliza. Zgodnie z rezultatami obliczeń fotoliza liganda metylowego na ścieżce B, jak pokazano w Rozdziale 8.3, może odbywać się również z udziałem stanów trypletowych.

Na Rysunkach 8.26, 8.27 i 8.28 zamieszczono schematy, wyznaczonych na podstawie obliczeń mechanizmów procesu fotochemicznego metylo- i adenozylokobalaminy oraz formy *base off* metylokobalaminy. Zgodnie z przedstawionymi rezultatami, metylokobalamina ulega równocześnie procesom na ścieżce A i B, które prowadzą do fotolizy grupy metylowej i konwersji wewnętrznej stanu S<sub>1</sub>. W przypadku adenozylokobalaminy i formy *base off* metylokobalaminy, procesy fotochemiczne zachodzą, odpowiednio wyłącznie na ścieżce A lub B. O "otwarciu" lub "zamknięciu" danej ścieżki w mechanizmie fotolizy, zgodnie z przeprowadzonymi badaniami, decyduje relacja energetyczna pomiędzy barierą  $\Delta E_{\text{A}}^{\text{R}}$  (R=Me, Ado) dla bezpośredniej fotodysocjacji liganda aksjalnego - metylu lub adenozyłu a barierą  $\Delta E_{\text{MLCT/LF}}^{\text{R}}$  wynikającą z przecięcia stanów MLCT i LF na powierzchni stanu S<sub>1</sub> kobalaminy.





Rysunek 8.27: Schemat mechanizmu fotolizy kompleksu  $\text{Im-[Co}^{\text{III}}(\text{koryna)]-Ado}^+$  ( $\text{AdoCbl}$ )



# Rozdział 9

## Wnioski

- Przy użyciu metody DFT, TDDFT, funkcjonału gradientowego BP86 oraz bazy funkcyjnej TZVPP i modelu rozpuszczalnikowego COSMO wykonano: (a) optymalizację geometrii kobalamin w stanie podstawowym  $S_0$  i stanie wzbudzonym  $S_1$ , (b) wyznaczono charakter nisko leżących, wertykalnych stanów singletowych, (c) stosując metodę TDDFT zoptymalizowano geometrie stanu  $S_1$  i przebadano strukturę elektronową tego stanu dla cyjano-, metylo- i adenozylokobalaminy, (d) zaproponowano mechanizm fotolizy grupy metylowej i adenozyłowej oraz bezpromienistej dezaktywacji stanu wzbudzonego  $S_1$ , (e) przebadano proces konwersji wewnętrznej stanu  $S_1$  cyjanokobalaminy.
- Z zastosowaniem metody DFT wykonano optymalizację geometrii dla cyjano-, metylo- i adenozylokobalaminy w stanie podstawowym. Porównanie otrzymanych wartości parametrów geometrycznych z danymi doświadczalnymi pokazuje, że przyjęta metodyka obliczeń w sposób zadowalający pozwala na modelowanie geometrii badanych kobalamin.
- Przebadano najniższe, wertykalne stany elektronowe kobalamin. Wzbudzone stany elektronowe uczestniczące w procesie fotochemicznym są stanami o energii odpowiadającej położeniu eksperymentalnego pasma  $\alpha/\beta$  (590 - 450 nm). W obliczonych widmach badanych kobalamin, zasadniczo cztery singletowe stany elektronowe  $S_1 - S_4$  mogą być przypisane do eksperymentalnego pasma  $\alpha/\beta$ . Najniższy, obliczony singletowy stan wzbudzony cyjanokobalaminy jest stanem o charakterze  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Kolejne stany w pasmie  $\alpha/\beta$  można scharakteryzować jako wzbudzenia elektronowe  $\pi \rightarrow d$  i  $\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$ . Charakter tych stanów odpowiada wzbudzeniom typu LMCT (Ligand to Metal Charge Transfer), w których przeniesienie ładunku następuje z pierścienia korynowego na kobalt. Wertykalne wzbudzenia elektronowe metylokobalaminy i adenozylokobalaminy przypisane do doświadczalnego

pasma  $\alpha/\beta$ , są bardzo podobne i odpowiadają wzbudzeniom o charakterze  $d \rightarrow \pi^*$  i  $\pi/d \rightarrow \pi^*$ . W odróżnieniu od cyjanokobalaminy, najniższe stany wzbudzone metylo- i adenozylokobalaminy są stanami typu MLCT (Metal to Ligand Charge Transfer) z przeniesieniem ładunku z kobaltu na orbitale  $\pi^*$  pierścienia korynowego.

- Stosując optymalizację geometrii stanów wzbudzonych, przeprowadzono obliczenia mające na celu wyjaśnienie budowy elektronowej najniższego stanu wzbudzonego  $S_1$  badanych kobalaminy. W świetle przeprowadzonych obliczeń stwierdzono zasadniczą różnicę pomiędzy charakterem stanu wzbudzonego  $S_1$  cyjanokobalaminy a charakterem tego stanu w przypadku metylo- i adenozylokobalaminy. Najniższy wzbudzony stan elektronowy CNCbl typu LMCT/LSBCT jest wynikiem wzbudzenia  $\pi \rightarrow \sigma^*(d_{z^2})$ . Dla MeCbl i AdoCbl stan ten jest typu MLCT/SBLCT i odpowiada wzbudzeniu o charakterze mieszanym  $d_{xz}/d_{z^2} + \pi \rightarrow \pi^*$ . Uzyskane wyniki obliczeń pozostają w zgodności z danymi doświadczalnymi.
- Dla metylo- i adenozylokobalaminy, na podstawie wyników badań teoretycznych, zaproponowano mechanizm procesu fotochemicznego opartego o dwie ścieżki reakcji. Pierwsza z nich (ścieżka A), bezpośrednio z minimum stanu wzbudzonego  $S_1$  o charakterze MLCT( $d \rightarrow \pi^*$ ), prowadzi do homolitycznego zerwania wiązania Co-C<sub>R</sub> (R=Me, Ado). O energetyce tego procesu decyduje wysokość bariery  $\Delta E_A^R$  powstającej w wyniku przecinania się powierzchni stanów wzbudzonych o charakterze MLCT i LF w trakcie dysocjacji wiązania Co-C<sub>R</sub>. Ścieżka druga (ścieżka B), prowadzi do utworzenia formy *base off* kobalaminy w stanie wzbudzonym  $S_1$  LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ) i związana jest z otwarciem kanału do energetycznie efektywnej dezaktywacji stanu wzbudzonego na drodze konwersji wewnętrznej  $S_0/S_1$ . O przebiegu reakcji fotochemicznej na wymienionej ścieżce decyduje wysokość bariery energetycznej  $\Delta E_{MLCT/LF}^R$ , wynikającej z przecinania się stanów MLCT( $d \rightarrow \pi^*$ ) i LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ) na powierzchni stanu wzbudzonego  $S_1$  kobalaminy przy wydłużaniu wiązania Co-N<sub>Im</sub> lub Co-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> z ligandem aksjalnym w położeniu *trans*, odpowiednio do liganda metylowego lub adenozylowego. O otwarciu lub zamknięciu danej ścieżki w mechanizmie fotochemicznym decyduje relacja energetyczna pomiędzy energią bariery  $\Delta E_A^R$  a wysokością bariery  $\Delta E_{MLCT/LF}^R$ .
- Zgodnie z przeprowadzonymi badaniami, efektywna energetycznie konwersja wewnętrzna  $S_0/S_1$  zachodzi wyłącznie ze stanu  $S_1$  LF( $d \rightarrow \sigma^*$ ) formy *base off*. Osiągnięcie tego stanu następuje poprzez całkowite lub częściowe odłączenie liganda aksjalnego *trans* i związane jest z przejściem przez barierę energetyczną  $\Delta E_{MLCT/LF}^R$ .



- Dla metylokobalaminy przewidywana energia bariery  $\Delta E_A^{\text{Me}}$  dla fotodysocjacji liganda metyloвого jest porównywalna z energią bariery  $\Delta E_{\text{MLCT/LF}}^{\text{Me}}$  na ścieżce prowadzącej do konwersji wewnętrznej. Taka relacja energetyczna wymienionych barier decyduje o współwystępowaniu procesu fotolizy i bezpromienistej dezaktywacji. W adenozylokobalaminie, przewidywana wysokość bariery  $\Delta E_A^{\text{Ado}}$  dla fotodysocjacji liganda adenozyloвого jest mniejsza niż energia bariery  $\Delta E_{\text{MLCT/LF}}^{\text{Ado}}$  i  $\Delta E_A^{\text{Me}}$ . Zatem, różnica w stopniu aktywności fotolitycznej metylo- i adenozylokobalaminy jest wynikiem różnicy wysokości bariery dla fotolitycznego zerwania wiązania Co-C<sub>Me</sub> i Co-C<sub>Ado</sub> oraz energetycznej blokady ścieżki B dla adenozylokobalaminy, co w tym przypadku jest równoważne z zablokowaniem drogi konwersji wewnętrznej stanu wzbudzonego. Wyniki obliczeń dla formy *base off* metylokobalaminy wskazują, że energia bariery  $\Delta E_{\text{MLCT/LF}}^{\text{Me } base \text{ off}}$  na ścieżce prowadzącej do utworzenia stanu S<sub>1</sub> o charakterze LF(d → σ\*) jest znacząco mniejsza niż analogiczna bariera w przypadku formy *base on*. Różnica ta powoduje, że ścieżka reakcji fotochemicznej prowadząca do bezpośredniej homolizy wiązania Co-C<sub>Me</sub> jest niekorzystna energetycznie, a stan wzbudzony typu MLCT(d → π\*) formy *base off* bardzo szybko ulega zmianie na stan o charakterze LF(d → σ\*). Ze stanu S<sub>1</sub> LF(d → σ\*), jako procesy konkurencyjne, zachodzi konwersja wewnętrzna oraz możliwa jest fotoliza liganda metyloвого zarówno z udziałem stanu singletowego jak i stanów trypletowych. Szybkie przejście między stanami MLCT i LF odpowiada eksperymentalnie obserwowanemu zwiększeniu szybkości konwersji wewnętrznej dla formy *base off* w porównaniu do formy *base on*.
- Zaproponowano mechanizm bezpromienistej dezaktywacji stanu S<sub>1</sub> cyjanokobalaminy, w którym dezaktywacja stanu wzbudzonego S<sub>1</sub>(π → σ\*(d<sub>z2</sub>)) na drodze konwersji wewnętrznej polega na wydłużeniu osłabionych wiązań aksjalnych Co-C i Co-N prowadząc do efektywnego przecięcia powierzchni PES stanu S<sub>1</sub> i S<sub>0</sub>. Zgodnie z wynikami obliczeń przecięcie stanów S<sub>1</sub> i S<sub>0</sub> zachodzi zanim grupa cyjankowa ulegnie dysocjacji. Wyznaczona na podstawie obliczeń bariera energetyczna procesowi konwersji wewnętrznej wynosi 5 kcal/mol. Otrzymany wynik jest bliski wartościom doświadczalnym, które wynoszą od 0.8 do 3 kcal/mol w zależności od rozpuszczalnika.
- Wykonane obliczenia pokazują, że metoda TDDFT z funkcjonalem BP86 nadaje się do badania własności spektroskopowych i fotochemii kobalaminy. Uzyskane rezultaty pozwoliły na wyjaśnienie procesów fotochemicznych cyjano-, metylo- i adenozylokobalaminy na poziomie molekularnym i są one konsistentne z dostępnymi w litera-

turze danymi doświadczalnymi otrzymanymi z zastosowaniem czasowo rozdzielczej spektroskopii absorpcyjnej. Obliczenia umożliwiły wyjaśnienie różnic w aktywności fotochemicznej cyjano- oraz metylo- i adenozylokobalaminy.

# Bibliografia

- [1] *B*<sub>12</sub>, wyd. D. Dolphin, Wiley-Interscience, New York, 1982; R. Banerjee, Chem. Biol. 4 (1997) 175; M. L. Ludwig, R. G. Matthews, Annu. Rev. Biochem. 66 (1997) 269; Vitamin *B*<sub>12</sub> and *B*<sub>12</sub> Proteins, wyd. B. Kräutler, D. Arigoni, B. T. Golding, Wiley-VCH, New York, 1998; L. G. Marzilli, w: Bioinorganic Catalysis, wyd. J. Reedijk, E. Bouwman, Marcel Dekker, New York, 1999, s. 423; R. Banerjee, Chemistry and Biochemistry of *B*<sub>12</sub>, Wiley, New York, 1999; T. Toraya, Cell. Mol. Life Sci. 57 (2000) 106; R. Banerjee, Biochemistry 40 (2001) 6191; R. Banerjee, S. W. Ragsdale, Annu. Rev. Biochem. 72 (2003) 209; R. Banerjee, Chem. Rev. (Washington, D.C.) 103 (2003) 2083; T. Toraya, ibid. 103 (2003) 2095; K. L. Brown, ibid. 105 (2005) 2075; L. Randaccio, S. Geremia, G. Nardin, J. Wuerger, Coord. Chem. Rev. 250 (2006) 1332; L. Randaccio, S. Geremia, J. Wuerger, J. Organomet. Chem. 692 (2007) 1198; R. G. Matthews, Acc. Chem. Res. 34 (2001) 681.
- [2] F. Mancina, N. H. Keep, A. Nakagawa, P. F. Leadlay, S. McSweeney, B. Rasmussen, P. Bosecke, O. Diat, P. R. Evans, Structure (London) 4 (1996) 339; F. Mancina, P. R. Evans, ibid. 6 (1998) 711; F. Mancina, G. A. Smith, P. R. Evans, Biochemistry 38 (1999) 7999.
- [3] C. L. Drennan, S. Huang, J. T. Drummond, R. G. Matthews, M. L. Ludwig, Science 266 (1994) 1669.
- [4] B. Kräutler, w: Vitamin B<sub>12</sub> and B<sub>12</sub> Proteins, wyd. B. Kräutler, D. Arigoni, B. T. Golding, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, s. 3.
- [5] C. L. Drennan, S. Huang, J. T. Drummond, R. G. Matthews, M. L. Ludwig, Science 266 (1994) 1669.
- [6] T. Svetlitchnaia, V. Svetlitchnyi, O. Meyer, H. Dobbek, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 103 (2006) 14331.
- [7] S. Gschösser, K. Gruber, C. Kratky, C. Eichmüller, B. Kräutler, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 2284.

- [8] B. Kräutler, *Met. Ions Life Sci.* 6 (2009) 1.
- [9] C. Giannotti, w: B12, wyd. D. Dolphin, Wiley, New York, 1982, Vol. 1, Roz. 11, s. 393.
- [10] J. M. Pratt, w: *Chemistry and Biochemistry of B12*, wyd. R. Banerjee, Wiley, New York, 1999, Roz. 5, s. 113.
- [11] J. A. Hill, J. M. Pratt, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* (1964) 5149; J. M. Pratt, R. G. Thorp, *ibid.* (1966) 187; R. A. Firth, H. A. O. Hill, B. E. Mann, J. M. Pratt, R. G. Thorp, R. J. P. Williams, *ibid.* (1968) 2419.
- [12] S. Dong, R. Padmakumar, R. Banerjee, T. G. Spiro, *Inorg. Chim. Acta* 270 (1998) 392.
- [13] J. L. Toohey, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 54, 934 (1965) 934.
- [14] T. R. Stich, A. J. Brooks, N. R. Buan, J. C. Brunold, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 5897.
- [15] J. F. Endicott, T. L. Netzel, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4000; A. M. Chagovetz, C. B. Grissom, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 12152; W. B. Lott, A. M. Chagovetz, C. B. Grissom, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 12194; E. Chen, M. R. Chance, *J. Biol. Chem.* 265 (1990) 12987; J. F. Endicott, G. J. Ferraudi, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 243.
- [16] E. Chen, M. R. Chance, *Biochemistry* 32 (1993) 1480.
- [17] C. B. Grissom, A. M. Z. Chagovetz, *Phys. Chem.* 182 (1993) 181.
- [18] E. Natarajan, C.B. Grissom, *Photochem. Photobiol.* 64 (1996) 286.
- [19] Y. Sakaguchi, H. Hayashi, Y. J. I'Haya, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 291.
- [20] D. N. R. Rao, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1982) 954.
- [21] A. I. Kruppa, M. B. Taraban, T. V. Leshina, E. Natarajan, C. B. Grissom, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 758.
- [22] L. A. II. Walker, J. T. Jarrett, N. A. Anderson, S. H. Pullen, R. G. Matthews, R. J. Sension, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 3597.
- [23] L. A. II Walker, J. J. Shiang, N. A. Anderson, S. H. Pullen, R. J. Sension, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 7286.

- [24] J. J. Shiang, L. A. II. Walker, N. A. Anderson, A. G. Cole, R. J. Sension, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 10532.
- [25] L. M. Yoder, A. G. Cole, L. A. II. Walker, R. J. Sension, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12180.
- [26] A. G. Cole, L. M. Yoder, J. J. Shiang, N. A. Anderson, L. A. II. Walker, M. M. Banaszak Holl, R. J. Sension, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 434.
- [27] R. J. Sension, A. G. Cole, A. D. Harris, C. C. Fox, N. W. Woodbury, S. Lin, E. N. G. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1598.
- [28] R. J. Sension, A. D. Harris, A. Stickrath, A. G. Cole, C. C. Fox, E. N. G. Marsh, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 18146.
- [29] R. J. Sension, A. D. Harris, A. G. Cole, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 21954.
- [30] J. J. Shiang, A. G. Cole, R. J. Sension, K. Hang, Y. Weng, J. S. Trommel, L. G. Marzilli, T. Lian, N. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 801.
- [31] D. A. Harris, A. B. Stickrath, E. C. Carroll, R. J. Sension, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 7578.
- [32] A. B. Stickrath, E. C. Carroll, X. Dai, A. D. Harris, A. Rury, B. Smith, K. Tang, J. Wert, R. J. Sension, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 8513.
- [33] J. Peng, K. Tang, K. McLoughlin, Y. Yang, D. Forgach, R. J. Sension, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 12398.
- [34] J. Halpern, S. H. Kim, T. W. Leung, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8317.
- [35] C. D. Garr, J. M. Sirovatka, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 11124.
- [36] B. P. Hay, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 4820.
- [37] B. P. Hay, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 8012.
- [38] R. G. Finke, w: *Vitamin B12 and B12 Proteins*, Wiley-VCH, New York, 1998, Roz. 25.
- [39] J. Halpern, *Science* 227 (1985) 869.

- [40] T. Andruniow, M. Z. Zgierski, P. M. Kozlowski, *Chem. Phys. Lett.* 331 (2000) 509; T. Andruniow, M. Z. Zgierski, P. M. Kozlowski, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10921; T. Andruniow, M. Z. Zgierski, P. M. Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 2679; P. M. Kozlowski, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 5 (2001) 736; M. Freindorf, P. M. Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1930; T. Andruniow, J. Kuta, M. Z. Zgierski, P. M. Kozlowski, *Chem. Phys. Lett.* 410 (2005) 410; P. M. Kozlowski, M. Z. Zgierski, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 14163; P. M. Kozlowski, T. Kamachi, T. Toraya, K. Yoshizawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 980.
- [41] N. Dölker, F. Maseras, A. Lledös, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 7564; N. Dölker, F. Maseras, P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys. Lett.* 386 (2004) 174; N. Dölker, A. Morreale, F. Maseras, *JBIC, J. Biol. Inorg. Chem.* 10 (2005) 509.
- [42] L. Randaccio, S. Geremia, M. Stener, D. Toffoli, E. Zangrando, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002 (2002) 93.
- [43] K. P. Jensen, S. P. A. Sauer, T. Liljefors, P. O. Norrby, *Organometallics* 20 (2001) 550; K. P. Jensen U. Ryde, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 585 (2002) 239; K. P. Jensen U. Ryde, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13970; K. P. Jensen U. Ryde, *ChemBioChem* 4 (2003) 413; K. P. Jensen U. Ryde, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 9117.
- [44] C. Rovira, X. Biames, K. Kunc, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 6628; C. Rovira, P. M. Kozlowski, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 3251.
- [45] M. Jaworska, G. Kozibut, P. Lodowski, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 1339.
- [46] M. Jaworska, P. Lodowski, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* 631 (2003) 209.
- [47] T. Andruniów, M. Jaworska, P. Lodowski, M. Z. Zgierski, R. Dreos, L. Randaccio, P. M. Kozlowski, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 085101 1-14.
- [48] T. Andruniów, M. Jaworska, P. Lodowski, M. Z. Zgierski, R. Dreos, L. Randaccion, P. M. Kozlowski, *J. Chem. Phys.* 131 (2009) 105105 1-15.
- [49] P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *Chem. Rev.* 100 (2000) 421.
- [50] P. E. M. Siegbahn, *Faraday Discuss.* 124 (2003) 289.
- [51] P. E. M. Siegbahn, *Quarterly Rev. Biophys.* 36 (2003) 91.
- [52] T. Ziegler, J. Autschbach, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2695.

- [53] P. O. Löwdin, Adv. Chem. Phys. 2 (1959) 207.
- [54] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [55] P. C. Hohenberg, W. Kohn, L. J. Sham, Adv. Quantum Chem. 21 (1990) 7.
- [56] G. E. Scuseria, V. N. Staroverov, w: Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years (A Volume of Technical and Historical Perspectives), wyd. C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [57] J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, T. 2, McGraw-Hill, New York, 1960.
- [58] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200.
- [59] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 84 (1986) 4524.
- [60] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 85 (1986) 7184.
- [61] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [62] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 104 (1996) 1040.
- [63] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 109 (1998) 2092.
- [64] A. D. Becke, Int. J. Quantum Chem. 23 (1983) 1915.
- [65] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 88 (1988) 1053.
- [66] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 33 (1986) 8800.
- [67] J. P. Perdew, W: Electronic Structure of Solids 91, wyd. P. Ziesche, H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, 1991, s. 11.
- [68] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [69] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 48 (1993) 4978.
- [70] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B 54 (1996) 16533.
- [71] K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, w: Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions, wyd. J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das, Plenum, 1998.



- [72] N. C. Handy, A. J. Cohen, *Mol. Phys.* 99 (2001) 403.
- [73] M. Filatov, W. Thiel, *Mol. Phys.* 91 (1997) 847.
- [74] X. Xu, W. A. Goddard, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 101 (2004) 2673.
- [75] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [76] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1396.
- [77] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822.
- [78] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 34 (1986) 7406.
- [79] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [80] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 146401.
- [81] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 2544.
- [82] T. Van Voorhis, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 400.
- [83] H. L. Schmider, A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 9624.
- [84] J. B. Krieger, J. Chen, G. J. Iafrate, A. Savin, w: *Electron Correlations and Materials Properties*, wyd. A. Gonis, N. Kioussis, M. Ciftan, Kluwer/Plenum, New York, 1999.
- [85] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
- [86] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [87] A. J. Cohen, N. C. Handy, *Mol. Phys.* 99 (2001) 607.
- [88] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215.
- [89] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* 110 (2006) 5121.
- [90] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 13126.
- [91] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215.
- [92] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Second Edition, Wiley-VCH Verlag, 2001.

- [93] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989.
- [94] J. M. Seminario (wyd.), *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [95] E. K. U. Gross, R. M. Dreizler (wyd.), *Density Functional Theory (NATO ASI Series, T.B337)*, Plenum, New York, 1995.
- [96] J. M. Seminario, P. Politzer (wyd.), *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [97] J. P. Perdew, S. Kurth, w: *A Primer in Density Functional Theory*, wyd. C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques, Springer, Berlin, 2003.
- [98] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 4274.
- [99] N. H. March, *Phys. Rev. A* 36 (1987) 5077.
- [100] D. J. Tozer, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* 109 (1998) 10180.
- [101] E. Runge, E. K. U. Gross. *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 997.
- [102] M. E. Casida, w: *Recent Advances in Density-Functional Methods*, wyd. D. P. Chong, World Scientific, Singapore, 1995.
- [103] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 454.
- [104] N. L. Doltsinis, w: *Computational Nanoscience: Do It Yourself!*, wyd. J. Groten-dorst, S. Blügel, D. Marx, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, T. 31, 2006
- [105] T. Helgaker, P. Jörgensen, w: *Methods in Computational Molecular Physics*, wyd. S. Wilson and G. H. F. Diercksen, Plenum Press, New York, 1992, s. 353.
- [106] R. Shepard, w: *Modern Electronic Structure Theory*, wyd. D. R. Yarkony, World Scientific, Singapore, 1995, s. 345.
- [107] P. Pulay, w: *Modern Electronic Structure Theory*, wyd. D. R. Yarkony, World Scientific, Singapore, 1995, s. 1191.
- [108] N. C Handy, w: *Lecture Notes in Quantum Chemistry II*, wyd. B.O. Roos, Springer-Verlag, 1994, s. 91.

- [109] C. van Caillie, R. D. Amos. Chem. Phys. Lett. 308 (1999) 249.
- [110] C. van Caillie, R. D. Amos. Chem. Phys. Lett. 317 (2000) 159.
- [111] F. Furche, R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. 117 (2002) 7433.
- [112] P. Deglmann, F. Furche, J. Chem. Phys. 117 (2002) 9535.
- [113] D. Rappoport, F. Furche, J. Chem. Phys. 122 (2005) 064105 1-8.
- [114] A. Klamt, G. Schüürmann, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1993) 799.
- [115] V. Barone, M. Cossi, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 1995.
- [116] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, J. Comp. Chem. 19 (1998) 404.
- [117] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs; J. Chem. Phys. 100 (1994) 5829.
- [118] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs; Chem. Phys. Letters 294 (1998) 143.
- [119] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, Chem. Phys. Lett. 240 (1995) 283.
- [120] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, Theor. Chim. Acta 97 (1997) 119.
- [121] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, Chem. Phys. Lett. 213 (1993) 514.
- [122] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs; Theor. Chem. Acc. 97 (1997) 119 .
- [123] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, Electronic structure calculations on workstation computers: The program system Turbomole., Chem. Phys. Lett. 162 (1989) 165; O. Treutler, R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. 102 (1995) 346; F. Furche, R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. 117 (2002) 7433; F. Furche, D. Rappoport, Density functional methods for excited states: equilibrium structure and electronic spectra, Roz. Ill w "Computational Photochemistry", wyd. M. Olivucci, tom 16 z "Theoretical and Computational Chemistry", Elsevier, Amsterdam, 2005; TURBOMOLE has been designed by the Quantum Chemistry Group, University of Karlsruhe, Germany, since 1988. The following members of the group have made contributions: Reinhard Ahlrichs, Michael Bär, Hans-Peter Baron, Rüdiger Bauernschmitt, Stephan Böcker, Nathan Crawford, Peter Deglmann, Michael Ehrig, Karin Eichkorn, Simon Elliott, Filipp Furche, Frank Haase, Marco Häser, Christof Hättig, Arnim Hellweg,

Hans Horn, Christian Huber, Uwe Huniar, Marco Kattannek, Andreas Köhn, Christoph Kölmel, Markus Kollwitz, Klaus May, Paola Nava, Christian Ochsenfeld, Holger Öhm, Holger Patzelt, Dmitrij Rappoport, Oliver Rubner, Ansgar Schfer, Uwe Schneider, Marek Sierka, Oliver Treutler, Barbara Unterreiner, Malte von Arnim, Florian Weigend, Patrick Weis, Horst Weiss, <http://www.turbomole.com>.

- [124] Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.
- [125] C. Rovira, P. M. Kozłowski, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 3251.
- [126] D. Crowfoot Hodkin, F.R.S., J. Lindsey, R. A. Sparks, K. N. Trueblood, J. G. White, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 266 (1962) 494.
- [127] D. Sussman, Ch. Wilson, *Structure* 8 (2000) 719.
- [128] M. Fasching, W. Schmidt, B. Kräutler, E. Stupperich, A. Schmidt, C. Kratky, C. Helv. Chim. Act. 83 (2000) 2295.
- [129] L. Randaccio, M. Furlan, S. Geremia, M. Slouf, I. Srnova, D. Toffoli, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 3403.
- [130] L. Ouyang, P. Rulis, G. Ching, L. Nardin, L. Randaccio, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 1235.
- [131] P. Lodowski, M. Jaworska, K. Kornobis, T. Andruniów, P. M. Kozłowski, *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 13304.

- [132] B. M. Martin, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2419; B. M. Martin, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 585.
- [133] H. Kuhn, K. H. Drexhage, H. Martin, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 288 (1965) 348; P. Day, *Theor. Chim. Acta* 7 (1967) 328; *Coord. Chem. Rev.* 2 (1967) 109; B. H. Offenhartz, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 288 (1965) 350; P. O. Offenhartz, B. H. Offenhartz, M. M. Fung, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2966; A. Veillard, B. Pullman, *J. Theor. Biol.* 8 (1965) 307; L. L. Ingraham, J. P. Fox, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 153 (1969) 738; G. N. Schrauzer, *Naturwiss.* 53 (1969) 459; G. N. Schrauzer, L. P. Lee, J. W. Sibert, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2997; L. Salem, O. Eisenstein, N. T. Anh, H. B. Burgi, A. Devaquet, G. Segal, A. Veillard, *Nouv. J. Chim.* 1 (1977) 335.
- [134] T. Andruniow, P. M. Kozłowski, M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 7522.
- [135] K. Kornobis, N. Kumar, B. M. Wong, P. Lodowski, M. Jaworska, T. Andruniów, K. Ruud, P. M. Kozłowski, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 1280.
- [136] P. M. Kozłowski, M. Kumar, P. Piecuch, W. Li, P. Lodowski, M. Jaworska, "The Cobalt-Methyl Bond Dissociation in Methylcobalamin: New Benchmark Analysis Based on Density Functional Theory and Completely Renormalized Coupled-Cluster Calculations", w przygotowaniu.
- [137] A. Firth, H. A. O. Hill, J. M. Pratt, R. J. P. Williams, R. W. Jackson, *Biochemistry* 6 (1967) 2178.
- [138] C. Daniel, *Coord. Chem. Rev.* 238-239 (2003) 143; A. Vlček Jr., S. Zálaiš, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 258.
- [139] A. R. Jones, J. R. Woodward, N. S. Scrutton, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17246.
- [140] D. Padovani, R. Banerjee, *Biochemistry* 48 (2009) 5350.
- [141] M. Yamanishi, T. Labunska, R. Banerjee, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 526.
- [142] T. A. Stich, M. Yamanishi, R. Banerjee, T. C. Brunold, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7660.
- [143] B. Lasorne, F. Sicilia, M. J. Bearpark, M. A. Robb, G. A. Worth, L. Blancafort, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 124307 1-10.
- [144] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* 1 (1968) 8.

- [145] A. Cannizzo, A. M. Blanco-Rodriguez, A. El Nahhas, J. Šebera, S. Záliš, A. Vlček Jr., M. Chergui, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 8967.

# Spis tablic

3.1	Lokalne i gradientowe funkcjonały wymienne i korelacyjne . . . . .	19
5.1	Wybrane, zoptymalizowane parametry geometryczne Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-CN <sup>+</sup> , w stanie podstawowym S <sub>0</sub> i stanie wzbudzonym S <sub>1</sub> . Wyniki obliczeń metoda DFT/BP86 w bazie funkcyjnej TZVPP z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO/H <sub>2</sub> O . . . . .	39
5.2	Wybrane, zoptymalizowane parametry geometryczne Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Me <sup>+</sup> , w stanie podstawowym S <sub>0</sub> i stanie wzbudzonym S <sub>1</sub> . Wyniki obliczeń metoda DFT/BP86 w bazie funkcyjnej TZVPP z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO/H <sub>2</sub> O . . . . .	40
5.3	Wybrane, zoptymalizowane parametry geometryczne Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Ado <sup>+</sup> , w stanie podstawowym S <sub>0</sub> i stanie wzbudzonym S <sub>1</sub> . Wyniki obliczeń metoda DFT/BP86 w bazie funkcyjnej TZVPP z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO/H <sub>2</sub> O . . . . .	41
6.1	Energie i charakter najniższych dziesięciu wertykalnych wzbudzeń elektronowych dla Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-CN <sup>+</sup> , otrzymane w metodzie TDDFT/BP86 z zastosowaniem bazy funkcyjnej TZVPP (COSMO/H <sub>2</sub> O - wyniki obliczeń z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO z wodą jako rozpuszczalnikiem) . . . . .	49
6.2	Energie i charakter najniższych dziesięciu wertykalnych wzbudzeń elektronowych dla Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Me <sup>+</sup> , otrzymane w metodzie TDDFT/BP86 z zastosowaniem bazy funkcyjnej TZVPP (COSMO/H <sub>2</sub> O - wyniki obliczeń z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO z wodą jako rozpuszczalnikiem) . . . . .	50
6.3	Energie i charakter najniższych dziesięciu wertykalnych wzbudzeń elektronowych dla Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Ado <sup>+</sup> , otrzymane w metodzie TDDFT/BP86 z zastosowaniem bazy funkcyjnej TZVPP (COSMO/H <sub>2</sub> O - wyniki obliczeń z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO z wodą jako rozpuszczalnikiem) . . . . .	51
7.1	Wartości energii S <sub>1</sub> → S <sub>0</sub> dla zoptymalizowanych geometrii w stanie wzbudzonym S <sub>1</sub> oraz opis stanu wzbudzonego dla Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-CN <sup>+</sup> , Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Me <sup>+</sup> i Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Ado <sup>+</sup> . . . . .	58
7.2	Ładunki NBO na atomach lub fragmentach cząsteczek Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-CN <sup>+</sup> , Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Me <sup>+</sup> i Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Ado <sup>+</sup> dla stanu podstawowego i stanu wzbudzonego S <sub>1</sub> w geometrii równowagowej . . . . .	60
8.1	Różnice ΔE pomiędzy minimum energii singletowego stanu wzbudzonego S <sub>1</sub> a punktem przecięcia z dysocjatywnym stanem trypletowym ISC S <sub>1</sub> /T <sup>3</sup> (σ → σ*) dla zoptymalizowanej geometrii w stanie podstawowym (S <sub>0</sub> ) i pierwszym wzbudzonym stanie singletowym (S <sub>1</sub> ) . . . . .	71
8.2	Wyznaczone energie barier na ścieżce A i B reakcji fotochemicznej dla Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Me <sup>+</sup> i Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Ado <sup>+</sup> . . . . .	110



# Spis rysunków

1.1	Struktura kobalamin, R=CN - cyjanokobalamina (CNCbl, witamina $B_{12}$ ), R=CH <sub>3</sub> - metylokobalamina (MeCbl), R=Ado - adenozylokobalamina (AdoCbl, koenzym $B_{12}$ ) . . . . .	5
3.1	Konstrukcja powierzchni SAS w modelu COSMO, linia czarna ogranicza powierzchnię dostępną dla rozpuszczalnika, linia czerwona ogranicza powierzchnię dostępną dla ładunków rozpuszczalnika . . . . .	29
3.2	Zastosowana w obliczeniach struktura modelowa kobalamin, R=CN: Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-CN <sup>+</sup> (CNCbl), R=CH <sub>3</sub> : Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Me <sup>+</sup> (MeCbl), R=Ado: Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Ado <sup>+</sup> (AdoCbl) oraz dla ligandów aksjalnych R=CH <sub>3</sub> i H <sub>2</sub> O: H <sub>2</sub> O-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Me <sup>+</sup> ( forma <i>base off</i> MeCbl) . . . . .	31
4.1	Diagram Jabłońskiego oraz schemat przecinania się powierzchni energii potencjalnej (PES) najniższych stanów wzbudzonych i stanu podstawowego. Na rysunku A, F, Ph, IC, ISC, R, +Q oznaczają odpowiednio: absorpcję, fluorescencję, fosforescencję, konwersję wewnętrzną, przejście interkombinacyjne, reakcję fotochemiczną, wygaszanie; S <sub>0</sub> - stan podstawowy; S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> . . . S <sub>n</sub> - wzbudzone stany singletowe, T <sub>1</sub> i T <sub>2</sub> . . . T <sub>n</sub> - stany trypletowe . . . . .	35
5.1	Zoptymalizowane geometrie kobalamin w stanie podstawowym S <sub>0</sub> : Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-CN <sup>+</sup> (CNCbl), Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Me <sup>+</sup> (MeCbl), Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Ado <sup>+</sup> (AdoCbl) . . . . .	38
6.1	Teoretycznie modelowane, elektronowe widma absorpcyjne CNCbl, MeCbl, AdoCbl i porównanie z widmem doświadczalnym. Symulację widm wykonano na podstawie obliczeń metodą TDDFT przy użyciu funkcjonału BP86 i bazy funkcyjnej TZVPP. Obliczenia wykonano dla fazy gazowej i z zastosowaniem modelu rozpuszczalnikowego COSMO/H <sub>2</sub> O. Modelowanie pasm wykonano krzywą Lorentza z parametrem szerokości połówkowej pasma o wartości 20 nm. Widma doświadczalne: CNCbl [137], MeCbl [47], AdoCbl [48] . . . . .	54
7.1	Krzywe energii potencjalnej dla zoptymalizowanych geometrii najniższego stanu singletowego S <sub>1</sub> (linia w kolorze czerwonym) i trypletowego T <sub>1</sub> (linia w kolorze niebieskim) względem długości aksjalnego wiązania Co-C <sub>CN</sub> , otrzymane w metodzie TDDFT dla stanu singletowego i nieograniczonej spinowo metodzie DFT dla stanu trypletowego, przy użyciu funkcjonału BP86 i bazy funkcyjnej 6-31G(d) [131]. Linie przerywane odpowiadają wynikom uzyskanym w obliczeniach w fazie gazowej, a linie ciągłe obliczeniom wykonanym z użyciem modelu rozpuszczalnikowego COSMO . . . . .	56
7.2	Krzywa energii potencjalnej dla zoptymalizowanej geometrii najniższego stanu singletowego S <sub>1</sub> względem długości aksjalnego wiązania Co-C <sub>CN</sub> , otrzymana w metodzie TDDFT przy użyciu funkcjonału BP86 i bazy funkcyjnej TZVPP (punkt A odpowiada optymalnej geometrii stanu podstawowego S <sub>0</sub> ) . . . . .	57

7.3	Powierzchnie i przekroje powierzchni (w dwóch różnych płaszczyznach) różnicy gęstości elektronowej $\Delta\rho$ pomiędzy stanem $S_1$ i $S_0$ dla dwóch geometrii Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-CN <sup>+</sup> odpowiadających położeniu punktu B i C na powierzchni energii potencjalnej stanu $S_1$ . Kolor żółty (dla powierzchni) i kolor czerwony (na przekrojach) odpowiadają obszarom, w których gęstość elektronowa w stanie wzbudzonym wzrasta (electron space), kolor niebieski odpowiada zmniejszeniu gęstości elektronowej (hole space) w stanie wzbudzonym $S_1$ . . . . .	59
7.4	Schemat relaksacji nisko leżących stanów wzbudzonych dla Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-CN <sup>+</sup> . Panel lewy: wzbudzenia wertykalne, panel środkowy: zmiana położenia powierzchni PES stanów wzbudzonych na skutek relaksacji geometrii, panel prawy: ułożenie powierzchni PES po osiągnięciu minimum energii w stanie $S_1$ . Schemat opracowano na podstawie obliczonych krzywych energii potencjalnej stanu podstawowego, nisko leżących stanów wertykalnych i krzywych energii potencjalnej dla zoptymalizowanej geometrii stanu $S_1$ jako funkcji odległości wiązania aksjalnego Co-C <sub>CN</sub> . $q$ - współrzędna reprezentująca parametry geometryczne względem których zachodzi relaksacja geometrii . . . . .	61
7.5	Powierzchnie i przekroje powierzchni (w dwóch różnych płaszczyznach) różnicy gęstości elektronowej $\Delta\rho$ pomiędzy stanem $S_1$ i $S_0$ dla Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Me <sup>+</sup> i Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Ado <sup>+</sup> . Kolor żółty (dla powierzchni) i kolor czerwony (na przekrojach) odpowiadają obszarom, w których gęstość elektronowa w stanie wzbudzonym wzrasta (electron space), kolor niebieski odpowiada zmniejszeniu gęstości elektronowej (hole space) w stanie wzbudzonym $S_1$ . . . . .	63
8.1	Dane doświadczalne procesów fotochemicznych kobalamin [31] . . . . .	65
8.2	Krzywe energii potencjalnej wertykalnych, wzbudzonych stanów singletowych (kolor czerwony) i trypletowych (kolor niebieski) wyznaczone metodą TDDFT dla kompleksów Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-R <sup>+</sup> (R=Me, Ado, CN) jako funkcja długości wiązania Co-C <sub>R</sub> . Symbole S i T oznaczają odpowiednio stan singletowy i trypletowy. Krzywe stanu trypletowego oznaczone T <sub>1(UHF)</sub> i T <sub>(UHF)</sub> <sup>3</sup> ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) otrzymano z obliczeń z zastosowaniem spinowo nieograniczonej metody DFT . . . . .	67
8.3	Krzywe energii potencjalnej wzbudzonych stanów singletowych (kolor czerwony) i trypletowych (kolor niebieski) wyznaczone metodą TDDFT dla zoptymalizowanej geometrii w stanie $S_1$ kompleksów Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-R <sup>+</sup> (R=Me, Ado) jako funkcja długości wiązania Co-C <sub>R</sub> . Symbole S i T oznaczają odpowiednio stan singletowy i trypletowy. Krzywe stanu trypletowego oznaczone T <sub>1(UHF)</sub> i T <sub>(UHF)</sub> <sup>3</sup> ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) otrzymano z obliczeń z zastosowaniem spinowo nieograniczonej metody DFT dla zoptymalizowanych geometrii w stanie $S_1$ . . . . .	70
8.4	Powierzchnia energii potencjalnej stanu $S_1$ dla Im-[Co <sup>III</sup> (koryna)]-Me <sup>+</sup> , wyznaczona jako funkcja długości wiązań aksjalnych Co-C <sub>Me</sub> i Co-N <sub>Im</sub> oraz schemat ścieżek fotochemicznych A i B wraz z opisem produktów fotodysocjacji . . . . .	73
8.5	Schemat przecinania się stanów wzbudzonych o charakterze $d \rightarrow \pi^*$ i $d \rightarrow \sigma^*$ na ścieżce A mechanizmu fotolizy w trakcie wydłużania wiązania aksjalnego Co-C <sub>Me</sub> . . . . .	75
8.6	Geometria wiązań aksjalnych i ekwatorialnych w stanie podstawowym $S_0$ i stanie wzbudzonym $S_1$ zoptymalizowanych struktur substratu (I) i produktów (IIIA, IVA, IIIB, VIB) procesu fotolizy grupy metylowej . . . . .	77

8.7	Orbitale molekularne HOMO i LUMO dla wzbudzenia elektronowego w zoptymalizowanej geometrii stanu $S_1$ oraz izopowierzchnie i przekroje izopowierzchni wzdłuż wiązań aksjalnych (w dwóch różnych płaszczyznach) różnicy gęstości elektronowej $\Delta\rho$ pomiędzy stanami $S_1$ i $S_0$ dla substratu i produktów fotolizy grupy metylowej. Kolor żółty (dla powierzchni) i kolor czerwony (na przekrojach) odpowiadają obszarom, w których gęstość elektronowa w stanie wzbudzonym wzrasta (electron space), kolor niebieski odpowiada zmniejszeniu gęstości elektronowej (hole space) w stanie wzbudzonym $S_1$ . . . . .	79
8.8	Diagram energetyczny reakcji fotochemicznej na ścieżce A dla $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$ (FC - wzbudzenie wertykalne zgodnie z regułą Francka-Condon, ISC - przejście interkombinacyjne $S_1/T$ ) . . . . .	80
8.9	Diagram energetyczny reakcji fotochemicznej na ścieżce B dla $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$ (FC - wzbudzenie wertykalne zgodnie z regułą Francka-Condon, ISC - przejście interkombinacyjne $S_1/T$ , IC - konwersja wewnętrzna $S_1/S_0$ , TS - stan przejściowy) . . . . .	81
8.10	Powierzchnia energii potencjalnej stanu $S_1$ dla $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Ado}^+$ , wyznaczona jako funkcja długości wiązań aksjalnych $\text{Co-C}_{\text{Ado}}$ i $\text{Co-N}_{\text{Im}}$ oraz schemat ścieżek fotochemicznych A i B wraz z opisem produktów fotodysocjacji . . . . .	86
8.11	Geometria wiązań aksjalnych i ekwatorialnych w stanie podstawowym $S_0$ i stanie wzbudzonym $S_1$ zoptymalizowanych struktur formy <i>base on</i> ( $\text{I}(S_{0\text{min}})$ , $\text{I}(S_{1\text{min}})$ ) i <i>base off</i> ( $\text{IIIB}(S_{0\text{min}})$ , $\text{IIIB}(S_{1\text{min}})$ ) adenozylokobalaminy . . . . .	88
8.12	Orbitale molekularne HOMO i LUMO dla wzbudzenia elektronowego w zoptymalizowanej geometrii stanu $S_1$ oraz izopowierzchnie i przekroje izopowierzchni wzdłuż wiązań aksjalnych (w dwóch różnych płaszczyznach) różnicy gęstości elektronowej $\Delta\rho$ pomiędzy stanami $S_1$ i $S_0$ dla formy <i>base on</i> i <i>base off</i> $\text{AdoCbl}$ . Kolor żółty (dla powierzchni) i kolor czerwony (na przekrojach) odpowiadają obszarom, w których gęstość elektronowa w stanie wzbudzonym wzrasta (electron space), kolor niebieski odpowiada zmniejszeniu gęstości elektronowej (hole space) w stanie wzbudzonym $S_1$ . . . . .	88
8.13	Diagram energetyczny reakcji fotochemicznej na ścieżce A dla $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Ado}^+$ (FC - wzbudzenie wertykalne zgodnie z regułą Francka-Condon, ISC - przejście interkombinacyjne $S_1/T$ ) . . . . .	89
8.14	Diagram energetyczny reakcji fotochemicznej na ścieżce B dla $\text{Im}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Ado}^+$ (FC - wzbudzenie wertykalne zgodnie z regułą Francka-Condon, ISC - przejście interkombinacyjne $S_1/T$ , IC - konwersja wewnętrzna $S_1/S_0$ , TS - stan przejściowy) . . . . .	90
8.15	Górny panel: geometria wiązań aksjalnych i ekwatorialnych w stanie podstawowym $S_0$ i stanie wzbudzonym $S_1$ zoptymalizowanej struktury $\text{H}_2\text{O}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$ . Dolny panel: Orbitale molekularne HOMO-1, HOMO i LUMO dla wzbudzenia elektronowego w zoptymalizowanej geometrii stanu $S_1$ oraz izopowierzchnie i przekroje izopowierzchni wzdłuż wiązań aksjalnych (w dwóch różnych płaszczyznach) różnicy gęstości elektronowej $\Delta\rho$ pomiędzy stanami $S_1$ i $S_0$ . Kolor żółty (dla powierzchni) i kolor czerwony (na przekrojach) odpowiadają obszarom, w których gęstość elektronowa w stanie wzbudzonym wzrasta (electron space), kolor niebieski odpowiada zmniejszeniu gęstości elektronowej (hole space) w stanie wzbudzonym $S_1$ . . . . .	93
8.16	Powierzchnia energii potencjalnej stanu $S_1$ dla $\text{H}_2\text{O}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]\text{-Me}^+$ , wyznaczona jako funkcja długości wiązań aksjalnych $\text{Co-C}_{\text{Me}}$ i $\text{Co-O}_{\text{H}_2\text{O}}$ oraz schemat ścieżki fotochemicznej B wraz z opisem produktów fotodysocjacji . . . . .	95

8.17	Diagram energetyczny reakcji fotochemicznej na ścieżce B dla $\text{H}_2\text{O}-[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]-\text{Me}^+$ (FC - wzbudzenie wertykalne zgodnie z regułą Francka-Condon, ISC - przejście interkombinacyjne $\text{S}_1/\text{T}$ , IC - konwersja wewnętrzna $\text{S}_1/\text{S}_0$ , TS - stan przejściowy) . . . . .	96
8.18	Górny panel: krzywa energii potencjalnej dla zoptymalizowanej geometrii $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]-\text{Me}^+$ w stanie wzbudzonym $\text{S}_1$ jako funkcja długości wiązania $\text{Co}-\text{C}_{\text{Me}}$ . Panel A, B, C: orbitale molekularne HOMO i LUMO dla wzbudzenia elektronowego w zoptymalizowanej geometrii stanu $\text{S}_1$ dla wybranych punktów na krzywej energii potencjalnej . . . . .	98
8.19	Zmiana optymalnej wartości kąta walencyjnego $\text{N}_{21}-\text{Co}-\text{N}_{23}$ jako funkcja długości wiązania $\text{Co}-\text{C}_{\text{Me}}$ dla $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]-\text{Me}^+$ w stanie wzbudzonym $\text{S}_1$ . . . . .	100
8.20	Panel lewy: powierzchnia energii potencjalnej $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]-\text{Me}^+$ dla zoptymalizowanej geometrii w stanie $\text{S}_1$ jako funkcja długości wiązania $\text{Co}-\text{C}_{\text{Me}}$ i kąta walencyjnego $\text{N}_{21}-\text{Co}-\text{N}_{23}$ z zaznaczonym szwem przecięcia stanów $\text{S}_1/\text{S}_0$ i ścieżką prowadzącą do konwersji wewnętrznej. Panel prawy: geometria struktury $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]-\text{Me}^+$ w stanie $\text{S}_1$ w punkcie odpowiadającym najniższej energii bariery przecięcia stanów $\text{S}_1/\text{S}_0$ . . . . .	102
8.21	Krzywe energii potencjalnej wzbudzonych stanów singletowych (kolor czerwony) i trypletowych (kolor niebieski) wyznaczone metodą TDDFT dla zoptymalizowanej geometrii w stanie podstawowym $\text{S}_0$ (lewy panel) i zoptymalizowanej geometrii w stanie wzbudzonym $\text{S}_1$ (prawy panel) kompleksu $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]-\text{Me}^+$ jako funkcja długości wiązania $\text{Co}-\text{C}_{\text{Me}}$ . Symbole S i T oznaczają odpowiednio stan singletowy i trypletowy. Krzywe stanu singletowego i trypletowego oznaczone $\text{S}_0(\text{UHF})$ , $\text{T}_1(\text{UHF})$ i $\text{T}(\text{UHF})^3(\sigma \rightarrow \sigma^*)$ otrzymano z obliczeń z zastosowaniem spinowo nieograniczonej metody DFT z optymalizacją geometrii odpowiednio w stanie podstawowym i najniższym stanie trypletowym. Dla zoptymalizowanej geometrii w stanie $\text{S}_1$ (prawy panel) krzywe UHF stanu trypletowego wyznaczono dla optymalnej geometrii stanu $\text{S}_1$ . . . . .	104
8.22	Powierzchnia energii potencjalnej stanu $\text{S}_1$ dla $\text{Im}-[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]-\text{CN}^+$ , wyznaczona względem długości wiązań aksjalnych $\text{Co}-\text{C}_{\text{CN}}$ i $\text{Co}-\text{N}_{\text{Im}}$ . Punkt A - odpowiada optymalnej geometrii stanu podstawowego, punkt B - odpowiada optymalnej geometrii stanu $\text{S}_{1(\text{B})}$ otrzymanej przy zamrożeniu wiązania $\text{Co}-\text{C}$ dla $R=1.90 \text{ \AA}$ i optymalizacji pozostałych parametrów geometrycznych cząsteczki, punkt C - odpowiada równowagowej geometrii stanu $\text{S}_1$ , punkt D - przecięcie powierzchni stanów $\text{S}_1/\text{S}_0$ o najniższej barierze w stosunku do minimum C. Czarną linią przerywaną zaznaczono szew przecięcia stanów $\text{S}_1$ i $\text{S}_0$ . Białą linią przerywaną zaznaczono ścieżkę prowadzącą do punktu, w którym następuje konwersja wewnętrzna . . . . .	106
8.23	Schemat procesu konwersji wewnętrznej stanu $\text{S}_1$ $\text{Im}-[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]-\text{CN}^+$ . . . . .	108
8.24	Schemat przecinania się stanów wzbudzonych o charakterze $\text{MLCT}(d \rightarrow \pi^*)$ i $\text{LF}(d \rightarrow \sigma^*)$ na ścieżce A mechanizmu fotolizy dla metylo- i adenozylokobalamny, odpowiednio w trakcie wydłużania wiązania aksjalnego $\text{Co}-\text{C}_{\text{Me}}$ i $\text{Co}-\text{C}_{\text{Ado}}$ . . . . .	111
8.25	Schemat ułożenia powierzchni energii potencjalnej stanów wzbudzonych $\text{MLCT}$ i $\text{LF}$ , relacje barier energetycznych oraz kierunek procesów fotochemicznych dla ścieżki A i B badanego mechanizmu fotolizy kompleksów $\text{Im}-[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]-\text{Me}^+$ ( $\text{MeCbl}$ ), $\text{Im}-[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]-\text{Ado}^+$ ( $\text{AdoCbl}$ ), $\text{H}_2\text{O}-[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]-\text{Me}^+$ ( $\text{MeCbl base off}$ ) . . . . .	113
8.26	Schemat mechanizmu fotolizy kompleksu $\text{Im}-[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]-\text{Me}^+$ ( $\text{MeCbl}$ ) . . . . .	115
8.27	Schemat mechanizmu fotolizy kompleksu $\text{Im}-[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]-\text{Ado}^+$ ( $\text{AdoCbl}$ ) . . . . .	116
8.28	Schemat mechanizmu fotolizy kompleksu $\text{H}_2\text{O}-[\text{Co}^{\text{III}}(\text{koryna})]-\text{Me}^+$ ( $\text{MeCbl base off}$ ) . . . . .	117

# Spis skrótów

Abs	- spektroskopia absorpcyjna
BSSE	- Basis Set Superposition Error, błąd superpozycji bazy
CAS	- Complete Active Space, kompletna przestrzeń aktywna orbitali stosowana w metodzie CASSCF lub skrócone oznaczenie tej metody
CASSCF	- Complete Active Space Self-Consistent Field, wariant wielokonfiguracyjnej metody pola samouzgodnionego MCSCF z zastosowaniem przestrzeni aktywnej
CASPT2	- Complete Active Space with Second-order Perturbation Theory, metoda oparta na drugim rzędzie rachunku zaburzeń z użyciem funkcji referencyjnej CAS
CC	- Coupled Cluster method, metoda sprzężonych klasterów
CD	- Circular Dichroism spectroscopy, spektroskopia dichroizmu kołowego
CIDEP	- Chemically Induced Dynamic Electron Polarization spectroscopy, spektroskopia chemicznie indukowanej polaryzacji elektronowej
CIDNP	- Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization spectroscopy, spektroskopia chemicznie indukowanej polaryzacji spinu jądrowego
COSMO	- COnductor-like Screening MOdel, model rozpuszczalnikowy stosowany w obliczeniach kwantowochemicznych
CW	- Continuous Wave photolysis, metoda fotolizy ciągłej
DFT	- Density Functional Theory, metoda funkcjonałów gęstości
DMB	- dimetylobenzoimidazol
FC	- Franck - Condon principle, zasada Francka - Condon, oznaczenie przejść elektronowych spełniających zasadę Francka - Condon
GCLDA	- Gradient Corrected Local Density Approximation, gradientowo skorygowane przybliżenie lokalnej gęstości elektronowej (metoda aproksymacji funkcjonału wymiennie - korelacyjnego)
GGA	- Generalized Gradient Approximation, uogólnione przybliżenie gradientowe (metoda aproksymacji funkcjonału wymiennie - korelacyjnego)
HF	- Hartree - Fock method, metoda Hartree - Focka
HK	- Hohenberg-Kohn theorems, twierdzenia Hohenberga-Kohna
IC	- Internal Conversion, konwersja wewnętrzna elektronowych stanów wzbudzonych
ISC	- Intersystem Crossing, przejście interkombinacyjne lub inaczej przejście międzysystemowe pomiędzy elektronowymi stanami wzbudzonymi o różnej multipletowości
LCAO	- Linear Combination of Atomic Orbitals, kombinacja liniowa orbitali atomowych

LCT	- Long - range Charge Transfer, dalekozasięgowe przejścia elektronowe z przeniesieniem ładunku
LDA	- Local Density Approximation, przybliżenie lokalnej gęstości (metoda aproksymacji funkcjonału wymiennie - korelacyjnego)
LF	- Ligand Field excited - state, typ stanu elektronowego, wzbudzenie elektronowe o charakterze $d \rightarrow d$
LMCT	- Ligand to Metal Charge Transfer, typ stanu elektronowego, przejście elektronowe z przeniesieniem ładunku z liganda na metal
LSBCT	- Ligand to Sigma Bond Charge Transfer, typ stanu elektronowego, przejście elektronowe z przeniesieniem ładunku z liganda na orbital $\sigma$
LSDA	- Local Spin Density Approximation, przybliżenie lokalnej gęstości spinowej, uogólniona metoda LDA aproksymacji funkcjonału wymiennie - korelacyjnego
MCD	- Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy, spektroskopia magnetycznego dichroizmu kołowego
MCSCF	- Multi - Configurational Self - Consistent Field, wielokonfiguracyjna metoda pola samouzgodnionego
MFE	- Magnetic Field Effect spectroscopy, spektroskopia magnetycznego efektu pola
MLCT	- Metal to Ligand Charge Transfer, typ stanu elektronowego, przejście elektronowe z przeniesieniem ładunku z metalu na ligand
MRCI	- Multireference Configuration Interaction, wieloreferencyjna metoda mieszania konfiguracji
MP2, MP3	- Møller - Plesset perturbation theory (MP), oznaczenie metod opartych na drugim lub trzecim rzędzie rachunku zaburzeń Møllera - Plesseta
PCM	- Polarizable Continuum Model, model rozpuszczalnikowy stosowany w obliczeniach kwantowochemicznych
PES	- Potential Energy Surface, powierzchnia energii potencjalnej
RI-DFT	- Resolution of the Identity Density Functional Theory, wariant metody DFT z aproksymacją całek kulombowskich RI-J
SBLCT	- Sigma Bond to Ligand Charge Transfer, typ stanu elektronowego, przejście elektronowe z przeniesieniem ładunku z orbital $\sigma^*$ na ligand
SCF	- Self - Consistent Field, metoda pola samouzgodnionego
TDDFT	- Time - Dependent Density Functional Theory, zależna od czasu metoda funkcjonałów gęstości
UDFT	- Unrestricted DFT, nieograniczony spinowo wariant metody DFT
UTDDFT	- Unrestricted TDDFT, nieograniczony spinowo wariant metody TDDFT
ZPE	- Zero - Point Energy, energia punktu zerowego